

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-213813

出 願 人

Applicant (s):

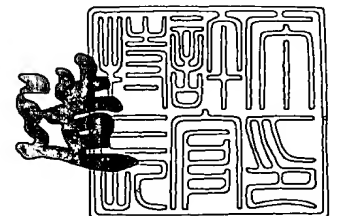
富士写真フイルム株式会社



2001年 4月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3026363

【書類名】 特許願

【整理番号】 A01264J

【提出日】 平成12年 7月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所内

【氏名】 安東 隆

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所内

【氏名】 川西 直之

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095843

【弁理士】

【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【連絡先】 0 3 - 3 2 7 1 - 1 3 3 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100092635

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096219

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機酸銀塩の調製方法および調製装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銀イオンを含む水溶液である銀イオン溶液と、有機酸のアルカリ金属塩を含有する溶液である有機酸アルカリ金属塩溶液とを密閉混合手段中で反応させる有機酸銀塩の調製方法において、密閉混合手段へ導入する前に銀イオン溶液を反応場溶液に供給する工程、および有機酸アルカリ金属塩溶液を銀イオン溶液を供給した反応場溶液または密閉混合手段に供給する工程を有することを特徴とする、有機酸銀塩の調製方法。

【請求項 2】 銀イオン溶液を反応場溶液に供給する際の銀イオン溶液のレイノルズ数が 500～20000 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機酸銀塩の調製方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 の調製方法により得られる有機酸銀塩を用いた熱現像画像記録材料。

【請求項 4】 銀イオンを含む水溶液である銀イオン溶液を供給する配管と、有機酸のアルカリ金属塩を含有する溶液である有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管と、密閉混合手段と、密閉混合手段に反応場溶液を供給する配管とを有する有機酸銀塩の調製装置において、銀イオン溶液を供給する配管が反応場溶液を供給する配管に接合し、有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管が、密閉混合手段、または反応場溶液を供給する配管の銀イオン溶液を供給する配管の接合点と密閉混合手段との間に接合することを特徴とする、有機酸銀塩の調製装置。

【請求項 5】 銀イオンを含む水溶液である銀イオン溶液を供給する配管と、有機酸のアルカリ金属塩を含有する溶液である有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管と、第 1 の密閉混合手段と、第 2 の密閉混合手段と、第 1 の密閉混合手段と第 2 の密閉混合手段を接合する配管と、第 1 の密閉混合手段に反応場溶液を供給する配管とを有する有機酸銀塩の調製装置において、銀イオン溶液を供給する配管が第 1 の密閉混合手段に反応場溶液を供給する配管または第 1 の密閉混合手段に接合し、有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管が第 1 の密閉混合手段と第 2 の密閉混合手段とを接合する配管または第 2 の密閉混合手段に接合すること



を特徴とする、有機酸銀塩の調製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機酸銀塩の調製方法および調製装置に関し、特に熱現像画像記録材料に用いる有機酸銀塩の調製方法、調製装置、およびこの有機酸銀塩を用いた熱現像画像記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、写真製版分野においては、環境保全や省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれるようになってきている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、かつ高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる、医療診断用および写真製版用途の熱現像画像記録材料に関する技術開発が必要とされている。このような熱現像画像記録材料によれば、溶液系処理化学薬品を必要としない、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することが可能になる。

【0003】

熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第3,152,904号明細書、同3,457,075号明細書、およびD. クロスタボーア (Klosterboer) 著による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年) に記載されている。

【0004】

このような熱現像画像記録材料は、還元可能な非感光性の銀源 (例えば有機酸銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有する。画像記録材料は常温

で安定であるが、露光後に高温（例えば、80℃以上）に加熱したときに、還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色になり、非露光領域と対照をなすことから画像が形成される。

## 【0005】

このようなシステムに使用される銀源は一般的には有機酸の銀塩であり、種々の有機酸銀塩の製造法が知られている。例えば、特開昭49-93310号公報、同49-94619号公報、同53-68702号公報などに記載の、水と水難溶性溶媒とが共存する液中で有機酸銀塩を調製する方法、特開昭53-31611号公報、同54-4117号公報、同54-46709号公報などに記載の、水溶液中で有機酸銀塩を調製する方法、特開昭57-186745号公報、同47-9432号公報、米国特許第3,700,458号明細書などに記載の、有機溶媒中で有機酸銀塩を調製する方法等がある。有機酸銀塩の調製は、基本的には、有機酸を水中でその融点以上に加熱して溶融させ、激しく攪拌しながら水酸化ナトリウムもしくはアルカリ金属塩を加えて有機酸アルカリ金属塩とし、その後、硝酸銀を加えて有機酸アルカリ金属塩を有機酸銀塩に変換することによって行われる。

## 【0006】

有機酸アルカリ金属塩は、水溶液中ではミセルを形成し、水溶液は外見上は白濁液となる。このようなミセル状態の有機酸アルカリ金属塩を有機酸銀塩に変換する反応では、しばしば製造安定性に問題が生じる。このため、有機酸アルカリ金属塩を均一溶液にするための方法として、溶媒を水とアルコールの混合液にすることが特開昭55-40607号公報に開示されている。

## 【0007】

有機酸アルカリ金属塩は、その名の通りアルカリ性を呈する。従って上記の変換反応では、有機酸銀塩は高pH下で調製されることになる。ところが、硝酸銀をアルカリ液中に添加すると、副生成物として酸化銀が生じるばかりでなく、製造上、反応液への混入が避けられない微量の還元性汚染物質が高pHのために高

い還元性を有し、意図しない銀核が生じる。このような副生成物は、得られる熱現像画像記録材料の性能を損ね、特にカブリを生じる点ではなほだ不利である。上記の観点から、副生成物の発生を抑えるために均一液を得ることを目的として、特開昭55-40607号公報が開示されているが、この公報に開示されている方法でも、カブリの問題は解決されていない。

#### 【0008】

特開平9-127643号公報には、アルカリ金属塩溶液と硝酸銀溶液の同時計量添加による銀塩形成法が開示されており、ベヘン酸ナトリウムの水とイソプロピルアルコールの混合溶液と硝酸銀溶液とを同時に添加する旨の記載がある。この方法は、高pH下での反応を少なくとも中性域まで下げることができ、酸化銀形成量を下げ得る好ましい方法ではあるが、イソプロピルアルコールには弱い還元性があり、カブリを完全に解決する手段には至らない。

#### 【0009】

このように、有機酸銀塩の調製には注意が必要であり、有機酸銀塩の形成時には、可能な限り還元性物質を排除すること、粒子サイズをコントロールすること、さらには粒子形状をコントロールすることが必要であるが、従来の方法では達成されていない。

#### 【0010】

従来から知られている有機酸銀塩を用いた熱現像画像記録材料は、トルエン、メチルエチルケトン、メタノールなどの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布することにより画像形成層を形成しているものが多い。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程で人体へ悪影響が及ぶだけでなく、溶剤の回収その他の工程が必要になるため、コスト上も非常に不利である。環境保護を目指した熱現像画像記録材料を提供する方法としては、適当な製造方法ではないと言えよう。

#### 【0011】

そこで、水を溶媒とする塗布液を用いて画像形成層を形成する方法が提案されている。例えば、特開昭49-52626号公報、同53-116144号公報などには、ゼラチンをバインダーとする画像形成層が記載されている。また、特開昭50-151138号公報には、ポリビニルアルコールをバインダーとする

画像形成層が記載されている。さらに、特開昭 6 0 - 6 1 7 4 7 号公報には、ゼラチンとポリビニルアルコールを併用した画像形成層が記載されている。特開昭 5 8 - 2 8 7 3 7 号公報には、水溶性ポリビニルアセタールをバインダーとする画像形成層が記載されている。

## 【 0 0 1 2 】

このような水溶性ポリマーのバインダーを用いれば、水溶媒の塗布液を用いて画像形成層を形成することができるため、環境面およびコスト面のメリットは大きい。しかしながら、上記の水溶性ポリマーのバインダーと有機酸銀塩とを含む塗布液を用いると、塗布面の質が実用に耐えられない、現像部の銀像色調が本来好ましいとされる黒色からかけ離れた茶色や黄色になる、カブリが高い等の問題が生じるため、商品価値が著しく損なわれたものしか得られなかった。

## 【 0 0 1 3 】

有機酸銀塩を含む水溶媒塗布液を用いて実用に耐える塗布面質を得るためには、水溶媒中で有機酸銀塩を凝集なく微細に分散された状態にしておく必要がある。このため、有機酸銀塩を微粒子分散する方法の開発が必要である。通常は、例えば D. クルースタボア (Kloosterboer) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems) A」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワーズ (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 2 7 9 頁、1 9 8 9 年) に記載されている様に、疎水性の有機酸銀塩分散物粒子を形成した後に濾過して固形物として取り出してから、分散剤を混合して再分散する方法が用いられる。

## 【 0 0 1 4 】

有機酸銀塩を微粒子分散化する方法としては、分散助剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル)を用い、機械的に分散する方法が知られているが、これらの方法では、凝集粒子が多く、塗布面質の劣悪な塗布液

しか得られないばかりでなく、水難溶性塩として晶析した有機酸銀塩の一次粒子を無差別に粉砕してしまう確率が高いため、結晶へき開面で銀核を形成してカブリ増大の原因ともなる。

【0015】

特公平7-119953号公報、特開平8-137044号公報および同8-238848号公報には、脂肪酸銀塩を圧力処理して微細分散する方法が開示されているが、これらは有機溶剤を溶媒とする分散物に関するものであり、上記問題の解決とは性格を異にするものである。

【0016】

特開平9-127643号公報には、アルカリ金属塩溶液と硝酸銀溶液の同時計量添加により得られた脂肪酸銀塩分散物を、透析や限外濾過を用いて直接脱塩する方法が開示されている。この方法は、少なくとも脂肪酸銀塩の晶析時に得られた一次粒子を損なわずに画像形成層に導入する点では好ましい方法であるが、高塩濃度条件下で粒子が凝集することや、分散液を濃縮する際に粘度が上昇することなどの問題が解決されておらず、実用的な塗布液を得るための手段には至らない。

【0017】

粒子サイズが単分散の微粒子からなる有機酸銀塩粒子を得るためには、有機酸アルカリ金属塩溶液と硝酸銀溶液とを添加しながら激しく混合する必要がある。特に高温で溶解した有機酸アルカリ金属塩溶液は、添加された瞬間に温度が低下すると有機酸アルカリ金属塩を析出するため、希釈速度や流動が緩慢であると大きな粗大粒子へと成長してしまったり、有機酸銀塩にならずに有機酸アルカリ金属塩の粗大粒子を析出することもある。より均質な反応をさせるためには、それぞれの濃度を急速に均一化させることが必須であるが、配管または混合器の壁の部分は流速が低く、添加した液の動きが緩慢になり、いくら混合器による攪拌を強化しても、目的とする急速な混合がなされない部分が生じてしまう。

【0018】

また、気/液界面を有するタンクなどに各溶液を添加する場合は、攪拌速度を上げると空気の巻き込みが起こる。有機酸銀塩粒子は極めて疎水的であり、同伴

された泡の表面に吸着して泡を安定化し破泡を妨げ、さらには気泡上で隣接した粒子同士が凝集する。空気を巻き込んだ液はホイップクリーム状になり、限外濾過などで副生成塩の脱塩を行う場合、ハンドリング性が著しく劣化し、凝集した粒子は目詰まりの原因ともなる。

【0019】

以上から、塗布面質が良好で、かつヘイズやカブリなど光学性能に優れた熱現像画像記録材料が得られる有機酸銀塩の水溶媒塗布液化のための安定した製造方法は見い出されていなかった。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の解決しようとする課題は、有機酸銀塩の調製方法であって、熱現像画像記録材料に用いた場合、感度、および熱現像処理後の画像の安定性が高い熱現像画像記録材料が得られる有機酸銀塩の調製方法を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意検討を重ねた結果、銀イオンを含む水溶液である銀イオン溶液と、有機酸のアルカリ金属塩を含有する溶液である有機酸アルカリ金属塩溶液とを密閉混合手段中で反応させる有機酸銀塩の調製方法において、密閉混合手段へ導入する前に銀イオン溶液を反応場溶液に供給する工程、および有機酸アルカリ金属塩溶液を銀イオン溶液を供給した反応場溶液または密閉混合手段に供給する工程を行うことを特徴とする、本発明の有機酸銀塩の調製方法によれば、課題を解決しうることを見いだした。

本発明の有機酸銀塩の調製方法では、銀イオン溶液を反応場溶液に供給する際の銀イオン溶液のレイノルズ数が500～20000の範囲内であることが好ましい。なお本明細書において、「～」はその前後に記載される数値を最小値および最大値として含む範囲である。

本発明は、上記の調製方法により得られる有機酸銀塩を用いた熱現像画像記録材料も提供する。

## 【 0 0 2 2 】

さらに本発明は、銀イオンを含む水溶液である銀イオン溶液を供給する配管と、有機酸のアルカリ金属塩を含有する溶液である有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管と、密閉混合手段と、密閉混合手段に反応場溶液を供給する配管とを有する有機酸銀塩の調製装置において、銀イオン溶液を供給する配管が反応場溶液を供給する配管に接合し、有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管が、密閉混合手段、または反応場溶液を供給する配管の銀イオン溶液を供給する配管の接合点と密閉混合手段との間に接合することを特徴とする、有機酸銀塩の調製装置も提供する。

また、銀イオンを含む水溶液である銀イオン溶液を供給する配管と、有機酸のアルカリ金属塩を含有する溶液である有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管と、第 1 の密閉混合手段と、第 2 の密閉混合手段と、第 1 の密閉混合手段と第 2 の密閉混合手段を接合する配管と、第 1 の密閉混合手段に反応場溶液を供給する配管とを有する有機酸銀塩の調製装置において、銀イオン溶液を供給する配管が第 1 の密閉混合手段に反応場溶液を供給する配管または第 1 の密閉混合手段に接合し、有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管が第 1 の密閉混合手段と第 2 の密閉混合手段とを接合する配管または第 2 の密閉混合手段に接合することを特徴とする、有機酸銀塩の調製装置も提供する。

## 【 0 0 2 3 】

## 【発明の実施の形態】

以下において、本発明の有機酸銀塩の調製方法、熱現像画像記録材料、および有機酸銀塩の調製装置について詳細に説明する。

本発明は、銀イオン溶液と有機酸アルカリ金属塩溶液とを密閉混合手段中で反応させる有機酸銀塩の調製方法であって、銀イオン溶液を密閉混合手段より前の段階で反応場溶液に供給し、その後、有機酸アルカリ金属塩溶液を反応場溶液または密閉混合手段に供給することを特徴とする。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の有機酸銀塩の調製方法の模式図を、図 1 および図 2 に示す。図中、1 ならびに 3 および 4 は、密閉かつ液体で充満された混合装置である。A は銀イオ

ン溶液、Bは有機酸アルカリ金属塩溶液、Cは反応場溶液を、それぞれ供給する配管である。これらの液が密閉混合装置内で攪拌され反応し、得られた有機酸銀塩液は配管Eから取り出される。

#### 【0025】

図3は本発明の有機酸銀塩の調製方法の一実施形態である。図中、タンク11には銀イオン溶液を、タンク12には有機酸アルカリ金属塩溶液を、所定の温度に設定して貯蔵する。流量計13および14によって、これらの溶液をそれぞれポンプ15および16を介して密閉かつ液体で充満された混合装置18に添加する際の流量を計測する。この実施形態においては、第3の成分として調製された有機酸銀塩の分散物を混合装置18に再び供給するポンプ17を具備している。

#### 【0026】

図4は、比較の有機酸銀塩の調製方法における、混合部分の拡大図である。

図5～7は、本発明の有機酸銀塩の調製方法の別の実施形態における、混合部分の拡大図である。

#### 【0027】

本発明に用いる有機酸アルカリ金属溶液の有機酸は、銀塩とした場合に、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃またはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩を提供する有機酸である。有機酸は、長鎖脂肪族カルボン酸であることが好ましく、炭素数は好ましくは10～30、特に好ましくは12～26である。脂肪族カルボン酸の好ましい例としては、セロチン酸、リグノセリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、アラキジン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、リノール酸、酪酸および樟脳酸、ならびにこれらの混合物などを挙げることができる。

#### 【0028】

本発明に用いる有機酸アルカリ金属塩のアルカリ金属は、具体的にはNa、Kが挙げられる。有機酸アルカリ金属塩は、有機酸にNaOH、KOH等を添加することによって調製される。このとき、アルカリの量を有機酸の等量以下にして



、未反応の有機酸を残存させることが好ましい。この場合の、残存有機酸量は全有機酸に対し 3 ～ 5 0 モル%であることが好ましく、より好ましくは 3 ～ 3 0 モル%である。または、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加し、余剰のアルカリ分を中和することによって調製してもよい。

本発明に用いる有機酸アルカリ金属塩溶液は、水、有機溶剤と水との混合溶液、または有機溶剤中に有機酸アルカリ金属塩を含む溶液または懸濁液のいずれでもよい。

#### 【 0 0 2 9 】

本発明に用いる銀イオン溶液は水溶性銀塩を溶解したものであればよく、水溶性銀塩としては硝酸銀が好ましい。本発明に用いる銀イオン溶液は銀イオンを含有する水溶液であるが、有機溶剤を含有していてもよい。銀イオン溶液を供給する際の銀イオン溶液のレイノルズ数は 5 0 0 ～ 2 0 0 0 0 の範囲であることが好ましい。

#### 【 0 0 3 0 】

本発明に用いる反応場溶液は、水、または水と有機溶剤との混合水溶液である。反応場溶液は分散剤を含有していてもよく、また、図 3 に示したような、反応で得られた有機酸銀塩溶液を循環したものでもよい。

#### 【 0 0 3 1 】

本発明においては、銀イオン溶液を反応場溶液に供給し、その後有機酸アルカリ金属塩溶液を反応場溶液もしくは密閉混合手段に供給する。密閉混合手段前に供給される前の反応場溶液に有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する場合には、有機酸アルカリ金属塩溶液は銀イオン溶液が供給された後に供給する。

すなわち、有機酸アルカリ金属塩溶液が供給され、銀イオン溶液と混合される点において、有機酸銀塩を形成する銀イオンが存在することが必要である。銀イオンの存在が少ないと、有機酸アルカリ金属塩のまま、粗大粒子として析出することがあり、非常に不都合である。

#### 【 0 0 3 2 】

銀イオン溶液の供給位置と有機酸アルカリ金属塩溶液の供給位置との距離は、両者が供給される反応場溶液の配管の直径の 2 ～ 2 0 倍であることが好ましい。

有機酸アルカリ金属塩溶液を密閉混合手段に供給する場合には、銀イオン溶液の供給位置と、反応場溶液を供給する配管と密閉混合手段との接合点との距離が、反応場溶液を供給する配管の直径の2～20倍であることが好ましい。

本発明においては、密閉混合手段を2つ設けることも可能である。この場合、銀イオン溶液は、第1の密閉混合手段、または第1の密閉混合手段より前の反応場溶液を供給する配管に供給し、有機酸アルカリ金属塩溶液は、第1の密閉混合手段の下流にある第2の密閉混合手段に供給してもよいし、第1の密閉混合手段と第2の密閉混合手段をつなぐ配管中に供給してもよい。

銀イオン溶液と有機酸アルカリ金属塩溶液との反応が行われる密閉混合手段の後に、さらに密閉混合手段を有していてもよい。

#### 【0033】

本発明の有機酸銀塩の調製装置について説明する。

本発明の有機酸銀塩の調製装置の第1の実施態様は、銀イオン溶液を供給する配管と、有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管と、密閉混合手段と、密閉混合手段に反応場溶液を供給する配管とを有する。銀イオン溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液は、それぞれ別々の調製タンクで調製され、それぞれの調製タンクから常法の排出手段、例えばポンプなどによって、配管を通して供給され、供給量は常法の流量計で調整される。銀イオン溶液を供給する配管は反応場溶液を供給する配管に接合し、有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管は、密閉混合手段、または反応場溶液を供給する配管の銀イオン溶液を供給する配管と密閉混合手段との間に接合する。この密閉混合手段の後に、さらに別の密閉混合手段を有していてもよい。

密閉混合手段には反応後の有機酸銀塩を取り出す配管が接合される。この配管は生成物タンクに導かれるが、反応の際に反応液が高温となるため、後述する冷却するための熱交換器を経由することが好ましい。生成物タンクに導かれた有機酸銀塩溶液は、反応場溶液として循環使用してもよく、そのような循環使用は本発明においては好ましい態様である。その際にも常法のポンプと流量計を用いて密閉混合手段に供給することができる。

#### 【0034】

本発明の有機酸銀塩の調製装置の第 2 の実施態様は、銀イオン溶液を供給する配管と、有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管と、第 1 の密閉混合手段と、第 1 の密閉混合手段の後に接合された第 2 の密閉混合手段と、該第 1 の密閉混合手段に反応場溶液を供給する配管とを有する。銀イオン溶液を供給する配管は、第 1 の密閉混合手段に反応場溶液を供給する配管または第 1 の密閉混合手段に接合し、有機酸アルカリ金属塩溶液を供給する配管は、第 1 の密閉混合手段と第 2 の密閉混合手段とを接合する配管または第 2 の密閉混合手段に接合する。その他の構成は前記第 1 の実施態様と同様である。

## 【 0 0 3 5 】

本発明に用いる密閉混合手段としては、気／液界面の存在しない混合攪拌手段であれば限定されない。例えば、パドル翼、プロペラ翼、ディゾルバー、回転式ホモジナイザー等の回転型攪拌機、乳化分散機や、往復運動型攪拌機、スタティックミキサー、スルーザーミキサー等の静止型混合機、それらの併用等のあらゆる方式が使用できる。攪拌の回転数は羽の径によっても異なるが、羽の先端の速度（いわゆる周速）が 1 ～ 3 0 m / 秒であることが好ましく、より好ましくは 2 ～ 2 0 m / 秒である。密閉混合手段の容器容量は容器の大きさと液流量によっても異なるが、滞在時間が 0 . 2 ～ 1 0 秒、好ましくは 0 . 5 ～ 5 秒の大きさのものが好ましい。密閉混合手段としては、市販の設備が適用でき、例えば、みづほ工業（株）のパイプラインミキサー L R - I 型、同 P M - 2 0 型等が挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

本発明に用いる銀イオン溶液の p H は、好ましくは p H 1 ～ 6、より好ましくは p H 1 . 5 ～ 4 である。p H 調節のために、任意の酸およびアルカリを加えることができる。

## 【 0 0 3 7 】

本発明に用いる銀イオン溶液の銀イオン濃度は任意に決定されるが、モル濃度として、0 . 0 3 ～ 6 . 5 モル / L が好ましく、より好ましくは、0 . 1 ～ 5 モル / L である。

## 【 0 0 3 8 】

本発明において、有機酸銀塩粒子を形成させるためには、銀イオン溶液、有機酸アルカリ金属塩溶液、およびあらかじめ反応場に準備しておく反応場溶液の少なくとも一つに、有機酸アルカリ金属塩がひも状会合体やミセルにならず、実質的に透明溶液となり得る量の有機溶剤を含有することが好ましい。有機酸アルカリ金属塩溶液や反応場溶液は有機溶剤単独でも構わないが、水との混合溶液が好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

本発明に用いることのできる有機溶剤は、水溶性で、有機酸アルカリ金属塩がひも状会合体やミセルにならないものであって、写真性能に支障をきたさないものであればよい。好ましくは水と混合できるアルコールまたはアセトンであり、より好ましくは炭素数 4 ～ 6 の第 3 アルコールである。

## 【 0 0 4 0 】

本発明に用いる銀イオン溶液、有機酸アルカリ金属塩溶液、および反応場溶液には、例えば特開昭 6 2 - 6 5 0 3 5 号公報の一般式 ( 1 ) で示される化合物、特開昭 6 2 - 1 5 0 2 4 0 号公報に記載の水溶性基含有 N ヘテロ環化合物、特開昭 5 0 - 1 0 1 0 1 9 号公報に記載の無機過酸化化物、特開昭 5 1 - 7 8 3 1 9 号公報に記載のイオウ化合物、特開昭 5 7 - 6 4 3 号公報に記載のジスルフィド化合物、および過酸化水素等を添加することができる。

## 【 0 0 4 1 】

本発明に用いる有機酸アルカリ金属塩溶液の溶媒は、水と有機溶剤との混合溶液であってもよく、その場合、混合用溶媒中の有機溶媒の割合は、水の体積に対して 3 ～ 7 0 % であることが好ましく、より好ましくは 5 ～ 5 0 % である。反応温度によって最適な溶媒体積が変化するので、トライアンドエラーで最適量を決定することができる。

## 【 0 0 4 2 】

本発明に用いる有機酸アルカリ金属塩溶液中の有機酸アルカリ金属塩の濃度は、重量比として、5 ～ 5 0 質量%であることが好ましく、より好ましくは 7 ～ 4 5 質量%であり、さらに好ましくは 1 0 ～ 4 0 質量%である。

## 【 0 0 4 3 】

本発明に用いる銀イオン溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液は、適当な温度で用いることができる。銀イオン溶液の温度は、液の安定性を確保する目的で 5 ～ 6 0 ℃ が好ましく、より好ましくは 5 ～ 4 0 ℃ である。有機酸アルカリ金属塩液の温度は、アルカリセッケンの結晶化や固化を避けるために、5 0 ～ 9 0 ℃ が好ましく、より好ましくは 6 0 ～ 8 5 ℃ である。

## 【 0 0 4 4 】

銀イオン溶液と有機酸アルカリ金属塩溶液が反応した後の液温を速やかに低下させるためには、混合装置へ供給する銀イオン溶液、水もしくは水と有機溶剤との混合液や反応した後の有機酸銀塩粒子液を混合装置以前に熱交換器を付設するなどの手段により、あらかじめ冷却しておく方法がある。これ以外に、混合装置そのものを冷やす方法や混合装置からタンクの間に熱交換器を付設する方法も採用できる。銀イオン溶液と有機酸アルカリ金属塩溶液が反応した後の液温は、好ましくは 5 ～ 7 0 ℃、より好ましくは 1 0 ～ 5 0 ℃、特に好ましくは 2 0 ～ 4 5 ℃ である。また、冷却速度は、反応液が出会ってから 0 . 0 5 ～ 1 0 秒、好ましくは 0 . 0 5 ～ 5 秒、更に好ましくは 0 . 0 5 ～ 1 秒の間に目的の温度に到達することで、熱現象画像記録材料としての性能をより向上させることができる。

## 【 0 0 4 5 】

冷却に用いる熱交換器は特に限定されない。例えば、多管円筒型熱交換器、ヒートパイプ型熱交換器、二重管式熱交換器、コイル式熱交換器、カスケード式熱交換器、プレート式熱交換器、渦巻き板式熱交換器、水冷熱交換器等を使用することができる。

## 【 0 0 4 6 】

本発明において調製された有機酸銀塩粒子の球相当径は、0 . 1 ～ 0 . 8  $\mu$  m であることが好ましく、より好ましくは 0 . 1 ～ 0 . 6  $\mu$  m である。粒子の長辺／短辺は、1 ～ 4 であることが好ましく、より好ましくは 1 ～ 3 であり、さらに好ましくは 1 ～ 2 である。粒子のアスペクト比（主平面の粒子サイズ（円相当直径）／粒子の厚さ）は、2 ～ 3 0 であることが好ましく、より好ましくは 2 ～ 1 5 である。粒子の厚さは、0 . 0 1 ～ 0 . 2 0  $\mu$  m であることが好ましく、より好ましくは 0 . 0 1 ～ 0 . 1 5  $\mu$  m である。本発明によって得られる有機酸銀塩粒子は、

以上の要件を満たした粒子を全粒子の投影面積の 3 0 ~ 1 0 0 % 含むことが好ましく、より好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 %、さらに好ましくは 7 0 ~ 1 0 0 % 含む。

## 【 0 0 4 7 】

本発明によって得られる有機酸銀塩の粒子サイズ分布は、できるだけ単分散であることが好ましい。単分散性としては、粒子直径の標準偏差を粒子直径で割った値の 1 0 0 倍を変動係数とすると、有機酸銀塩粒子の粒子サイズの変動係数が 2 0 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 8 % 以下、さらに好ましくは 1 5 % 以下である。測定方法としては、例えば、液中に分散した有機酸銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる（いわゆる動的光散乱法）。

## 【 0 0 4 8 】

本発明に用いる銀イオン溶液、有機酸アルカリ金属塩溶液、および反応場溶液には、水に可溶な分散剤を添加することができる。したがって、有機酸銀塩形成時および有機酸銀塩形成後の反応液は、分散剤を含有させることができる。分散剤としては、形成した有機酸銀塩を分散可能なものであればいずれのものでもよい。具体的な例は、後述の有機酸銀塩の分散剤の記載に準じる。

## 【 0 0 4 9 】

本発明によって得られる有機酸銀塩の形状は、鱗片状粒子であることが好ましい。ベヘン酸粒子として一般的に知られている、例えば、Marcel Dekker 1 9 9 1 年発行、A. S. Diamond編、Handbook of Imaging Materials 4 5 頁の Fig 2 . 2 に記載されているような、短軸と長軸を有する針状形の粒子や、特開平 9 - 1 2 7 6 4 3 号公報に記載されているような選択成長方向をもたない粒子は好ましくない。

## 【 0 0 5 0 】

本発明においては、粒子サイズが小さく、凝集のない有機酸銀塩の微粒子を得る目的で、分散剤を使用して固体微粒子分散物とする方法が好ましく用いられる。このような分散を行うに先だって、有機酸銀塩の粒子は水洗しておくことが好ましい。固体微粒子分散物を作成する際、形成された粒子が破壊されず、凝集だ

けがなくなることが好ましい。この様子は、水洗前の有機酸銀塩の粒子と水洗して分散した後の粒子のTEM写真を比較する事で判断できる。本発明においては、水洗前と分散後の平均粒子サイズを比較して、投影面積が30%以上変化していないことが好ましく、20%以上変化していないことがより好ましく、10%以上変化していないことがさらに好ましい。

ここでいう水洗の方法は特に制限されず、例えば吸引濾過などの方法により固形分を濾別した後に蒸留水で洗浄する方法を採用することができる。また、分散方法としては、有機酸銀塩の水分散物を高圧・高速流に変換した後、圧力降下させる方法が好ましい。

#### 【0051】

分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことが好ましい。本発明においては、被分散液中の感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1モルに対し0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わない。

#### 【0052】

本発明において、上記のような分散法を実施するのに用いられる分散装置およびその技術については、例えば「分散系レオロジーと分散化技術」（梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版（株）、p357～403）、「化学工学の進歩 第24集」（社団法人化学工学会東海支部 編、1990、槇書店、p184～185）等に詳しいが、本発明で用いる分散法は、少なくとも有機酸銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法が好ましい。

#### 【0053】

本発明が関連する高圧ホモジナイザーについては、一般には、分散質が狭間隙を高圧、高速で通過する際に生じる「せん断力」、分散質が高圧下から常圧に解放される際に生じる「キャビテーション力」等の分散力によって、微細な粒子への分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では、高圧で送られた被分散液が円

柱面上の狭い間隙で高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。使用圧力は一般には  $100 \sim 600 \text{ kg/cm}^2$ 、流速は数  $\text{m} \sim 30 \text{ m/秒}$  の範囲であり、分散効率を上げるために高速流部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。これに対し、近年さらに高压での分散が可能となる装置が開発されて来ており、その代表例としてマイクロフルイダイザー（マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社）、ナノマイザー（特殊機化工業（株））などが挙げられる。

#### 【0054】

本発明においては、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって、有機酸銀塩を所望の粒子サイズに分散することができるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が  $200 \sim 600 \text{ m/秒}$ 、圧力降下時の差圧が  $900 \sim 3000 \text{ kg/cm}^2$  の範囲が好ましく、より好ましくは流速が  $300 \sim 600 \text{ m/秒}$ 、圧力降下時の差圧が  $1500 \sim 3000 \text{ kg/cm}^2$  の範囲である。分散処理回数は必要に応じて選択できる。通常は  $1 \sim 10$  回の範囲が選ばれるが、生産性の観点で  $1 \sim 3$  回程度が選ばれる。高压下でこのような水分散液を高温にする事は、分散性・写真性の観点で好ましくなく、 $90^\circ\text{C}$  を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなるとともに、カブリが高くなる傾向がある。従って、本発明では、前記の高压、高速流に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれら両工程に冷却装置を含み、このような水分散時の温度が冷却工程により  $5 \sim 90^\circ\text{C}$  の範囲に保たれていることが好ましく、さらには  $5 \sim 80^\circ\text{C}$  の範囲、特に  $5 \sim 65^\circ\text{C}$  の範囲に保たれていることが好ましい。特に、 $1500 \sim 3000 \text{ kg/cm}^2$  の範囲の高压の分散時には、前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却装置は、その所要熱交換量に応じて、多管式熱交換器、2重管式や3重管式、あるいはそれにスタチックミキサーを組み合わせたもの、プレート式熱交換器、渦巻き板式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げる為に、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質などの好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、 $20^\circ\text{C}$  の井水や冷凍機で処理した  $5 \sim 10^\circ\text{C}$  の冷水、また、必要に応じて  $-30^\circ\text{C}$



のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することができる。

【 0 0 5 5 】

分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭 5 2 - 9 2 7 1 6 号公報、国際公開 W O 8 8 / 0 4 7 9 4 号公報などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平 7 - 3 5 0 7 5 3 号公報に記載の化合物、公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、およびゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物などから適宜選択して用いることができる。

分散剤の濃度は、有機酸銀塩に対して、1 ～ 3 0 質量% が好ましく、より好ましくは 3 ～ 2 0 質量% である。

【 0 0 5 6 】

調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【 0 0 5 7 】

調製される有機酸銀塩分散物は、少なくとも有機酸銀塩と水からなるものである。有機酸銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、熱現像画像記録材料を作成する塗布液に用いる場合には、塗膜を効率的に形成するために、安定な塗布を行うためのレオロジー特性、および乾燥水分量より決まる生産スピードを基に、有機酸銀塩と水との割合を決定する必要がある。有機酸銀塩が分散物全体に占める割合は、1 0 ～ 5 0 質量% であることが好ましく、より好ましくは 1 0 ～ 3 0 質量% である。

【 0 0 5 8 】

本発明においては、有機酸銀塩にCa、Mg、Ce、Al、ZnおよびBaから選ばれる金属イオンを添加することが好ましい。これらの金属イオンは、ハロゲン化物でない水溶性塩の形で添加することが好ましい。具体的には、硝酸塩や硫酸塩の形で添加することが好ましい。

## 【0059】

Ca、Mg、Ce、Al、ZnおよびBaから選ばれる金属イオンの添加時期は、有機酸銀塩調製の液中、反応液中への事前添加、有機酸銀塩形成中、形成直後、熱現像画像記録材料の作成のための塗布液調製前後など、塗布直前であればいずれの時期でもよい。添加量としては、有機酸銀塩1モル当たり $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モルが好ましく、特に $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルが好ましい。

## 【0060】

以下に、本発明の調製方法で得られる有機酸銀塩を用いた熱現像画像記録材料の作成について説明する。

本発明の調製方法で得られる有機酸銀塩の水分散液と、感光性銀塩水分散液を混合することによって画像記録材料を製造することが可能である。有機酸銀塩と感光性銀塩との混合比率は目的に応じて選べるが、有機酸銀塩に対する感光性銀塩の割合は1～30モル%の範囲が好ましく、より好ましくは3～20モル%であり、さらに好ましくは5～15モル%である。混合する際に2種以上の有機酸銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

## 【0061】

熱現像画像記録材料中、有機酸銀塩は所望の量使用できるが、銀量として0.1～5 g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは1～3 g/m<sup>2</sup>である。

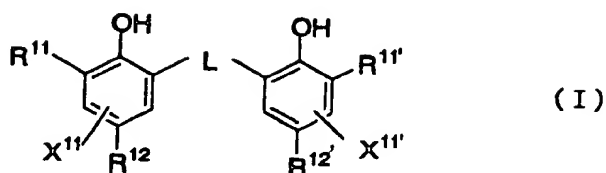
## 【0062】

熱現像画像記録材料には有機酸銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機酸銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号0043～0045や、欧州特許公開EP0803764A1号公報の第7ページ第34行～第18ページ第12行に記載されている。

また、還元剤として、下記一般式 (I) で表される化合物が好ましく用いられる。

【0063】

【化1】



【0064】

一般式 (I) において、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  はそれぞれ独立にアルキル基を表す。 $R^{12}$  および  $R^{12'}$  はそれぞれ独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 $X^{11}$  および  $X^{11'}$  はそれぞれ独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 $R^{11}$  と  $X^{11}$ 、 $R^{11'}$  と  $X^{11'}$ 、 $R^{12}$  と  $X^{11}$ 、および  $R^{12'}$  と  $X^{11'}$  は、互いに結合して環を形成してもよい。 $L$  は  $-S-$  基または  $-CHR^{13}-$  基を表し、 $R^{13}$  は水素原子またはアルキル基を表す。

【0065】

一般式 (I) において、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  はそれぞれ独立にアルキル基を表す。具体的には、置換または無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基であって、好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である。アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子などである。

【0066】

$R^{11}$  および  $R^{11'}$  は、より好ましくは炭素数 3 ~ 15 の 2 級または 3 級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などである。さらに好ましくは

炭素数 4 ～ 1 2 の 3 級アルキル基であり、その中でも *t*-ブチル基、*t*-アミル基、および 1-メチルシクロヘキシル基が特に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

## 【 0 0 6 7 】

$R^{12}$  および  $R^{12'}$  はそれぞれ独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 $X^{11}$  および  $X^{11'}$  はそれぞれ独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基などが挙げられる。

## 【 0 0 6 8 】

$R^{12}$  および  $R^{12'}$  は、好ましくは炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などである。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基または *t*-ブチル基である。

$X^{11}$  および  $X^{11'}$  は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。

$R^{11}$  と  $X^{11}$ 、 $R^{11'}$  と  $X^{11'}$ 、 $R^{12}$  と  $X^{11}$ 、および  $R^{12'}$  と  $X^{11'}$  は、互いに結合して環を形成してもよい。この環としては、好ましくは 5 ～ 7 員環であり、より好ましくは飽和の 6 員環である。

## 【 0 0 6 9 】

L は -S- 基または -CH $R^{13}$ - 基を表し、 $R^{13}$  は水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{13}$  は、具体的には、置換または無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基であって、好ましくは炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基である。 $R^{13}$  で表される無置換のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などが挙げられる。 $R^{13}$  で表される置換アルキル基の置換基は、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  で表されるアルキル基の置換基と同様である。

## 【0070】

Lは好ましくは $\text{-CHR}^{13}\text{-}$ 基である。

$\text{R}^{13}$ は好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としては、好ましくは、炭素数1～8の1級または2級のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基または2, 4, 4-トリメチルペンチル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基またはイソプロピル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基または*n*-プロピル基である。

## 【0071】

$\text{R}^{13}$ が水素原子である場合、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{12'}$ は、好ましくは炭素数2以上のアルキル基であり、より好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、さらに好ましくはエチル基またはプロピル基であり、最も好ましくはエチル基である。

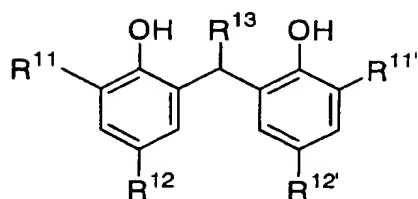
$\text{R}^{13}$ がアルキル基である場合、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{12'}$ は、好ましくはアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。

## 【0072】

以下に一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

## 【0073】

【化 2】



	$R^{11}$	$R^{11'}$	$R^{12}$	$R^{12'}$	$R^{13}$
I-1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
I-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-11	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-12	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-13	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I-14	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-15	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-16	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
I-17	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>11</sub> H <sub>21</sub>
I-18	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-19	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-20	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

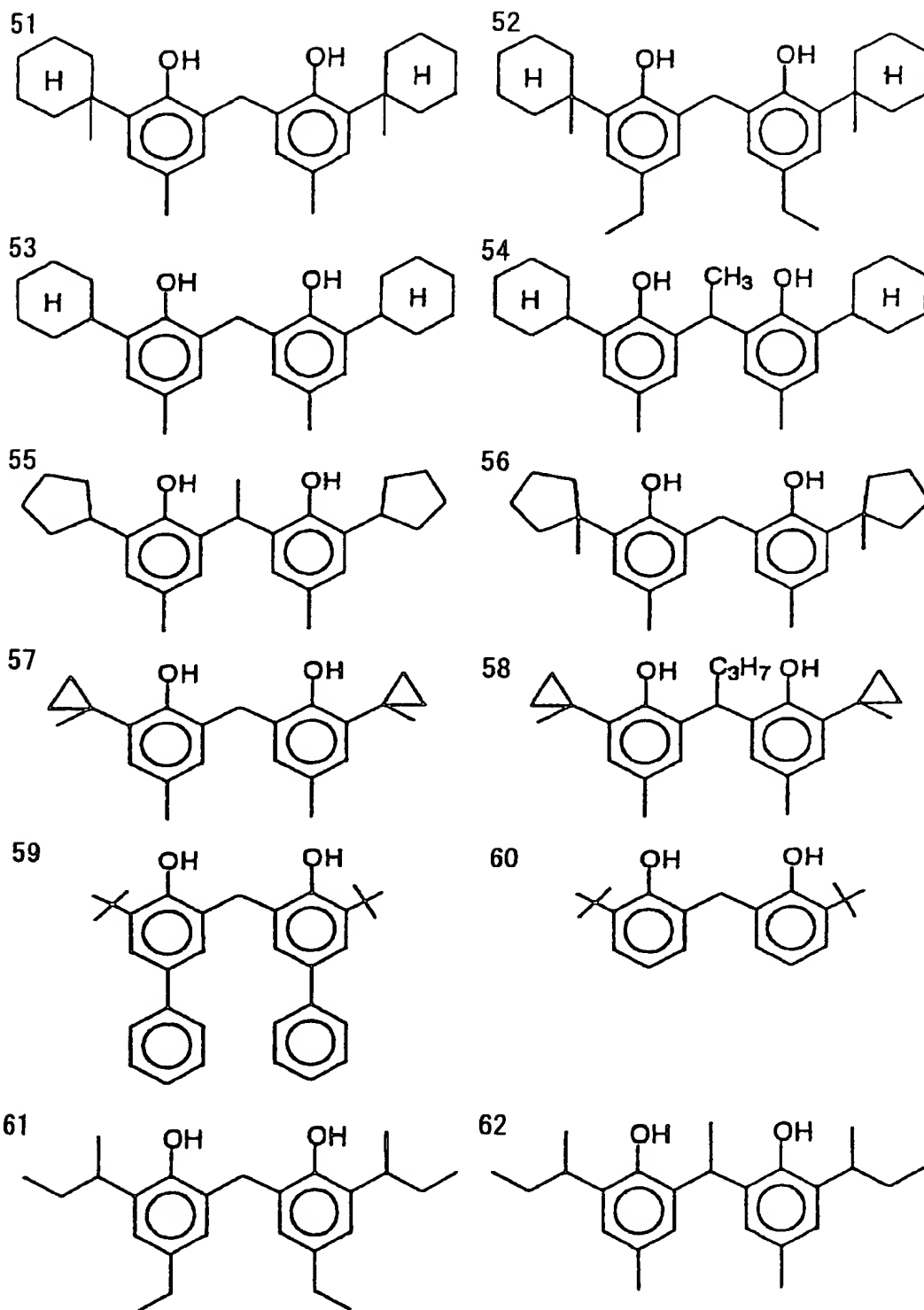
【0 0 7 4】

【化 3】

	R <sup>11</sup>	R <sup>11'</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>12'</sup>	R <sup>13</sup>
I-21	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
I-22	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
I-23	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
I-24	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-25	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-26	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-27	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
I-28	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-29	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-30	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
I-31	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
I-32	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
I-33	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-34	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
I-35	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
I-36	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-37	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-38	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-39	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
I-40	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-41	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-42	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-43	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-44	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
I-45	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
I-46	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-47	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-48	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-49	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-50	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

【0 0 7 5】

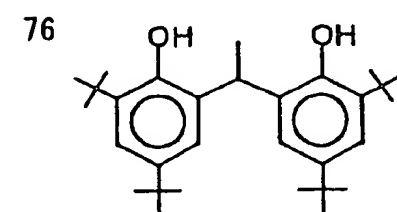
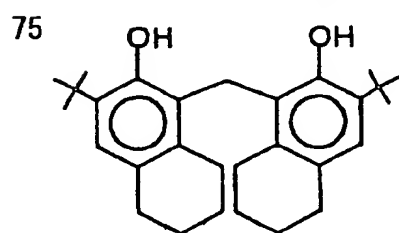
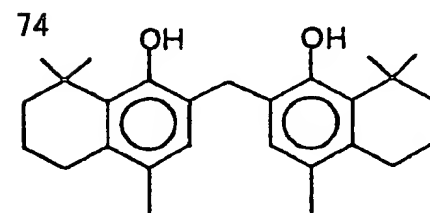
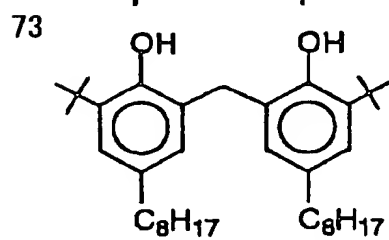
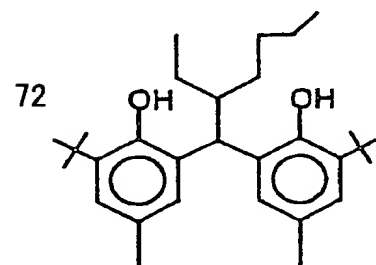
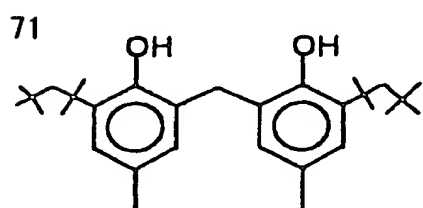
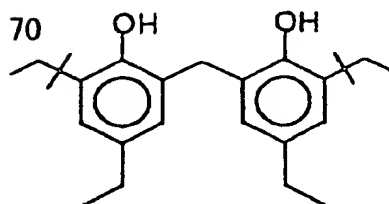
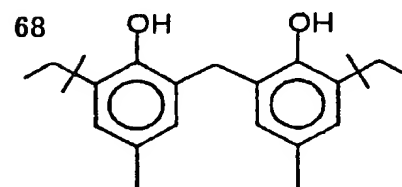
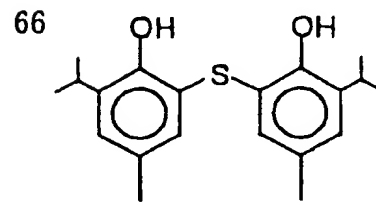
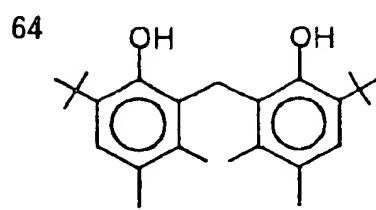
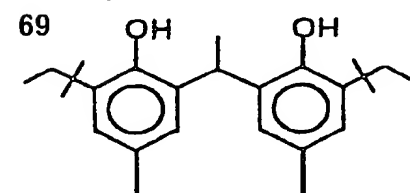
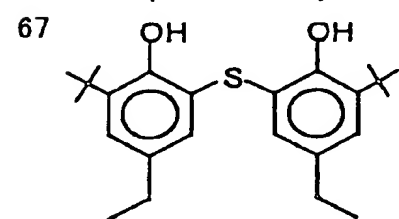
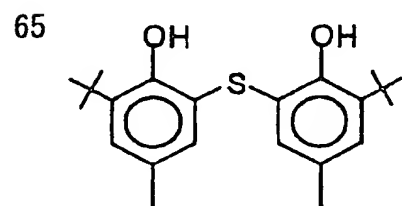
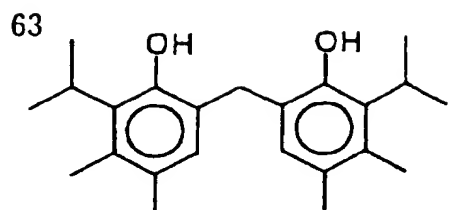
【化 4】



【 0 0 7 6 】

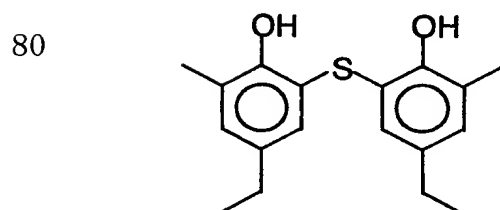
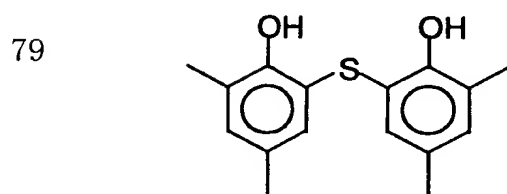
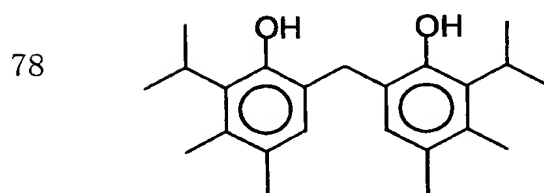
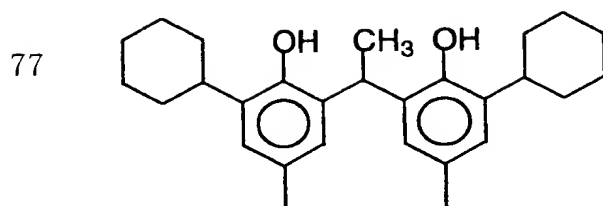


【化 5】



【 0 0 7 7 】

【化 6】



【0 0 7 8】

還元剤の添加量は、 $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50モル%含まれることが好ましく、10～40モル%含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、画像記録材料に含有させてもよい。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオ

イル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0079】

固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中に、ボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作成する方法が挙げられる。その際に、保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

【0080】

熱現像画像記録材料には、現像促進剤として特願平11-73951号明細書に記載の式（A）で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。

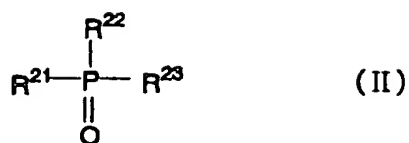
【0081】

還元剤が芳香族性の水酸基（ $-OH$ ）を有する場合、特にビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （ $R$ は $H$ 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （ $R$ は $H$ 以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-R$ （ $R$ は $H$ 以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

本発明においては、水素結合性化合物として、下記一般式（II）で表される化合物が好ましく用いられる。

【0082】

【化 7】



【0083】

一般式 (II) において  $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$  および  $\text{R}^{23}$  はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよく、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$  および  $\text{R}^{23}$  のうち任意の 2 つは互いに結合して環を形成してもよい。

$\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$  および  $\text{R}^{23}$  が置換基を有する場合の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられ、好ましくはアルキル基またはアリール基であり、具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などが挙げられる。

【0084】

$\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$  および  $\text{R}^{23}$  で表される基の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などの置換または非置換アルキル基；フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3, 5-ジクロロフェニル基などの置換または非置換アリール基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基などの置換または非置換アルコキ

シル基；フェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基などの置換または非置換アリールオキシ基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基などの置換または非置換アミノ基；2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-フラニル基、4-ピペリジニル基、8-キノリル基、5-キノリル基などのヘテロ環基が挙げられる。

## 【0085】

$R^{21}$ 、 $R^{22}$ および $R^{23}$ は、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基である。本発明の効果の点では $R^{21}$ 、 $R^{22}$ および $R^{23}$ のうち一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手できる点では $R^{21}$ 、 $R^{22}$ および $R^{23}$ が同一の基であることが好ましい。

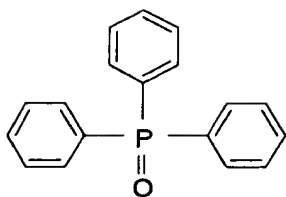
## 【0086】

以下に一般式(II)で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

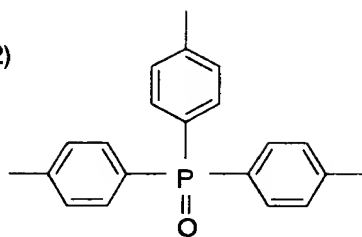
## 【0087】

【化 8】

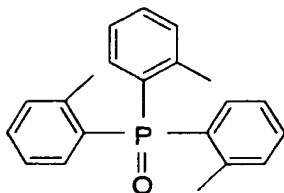
(II-1)



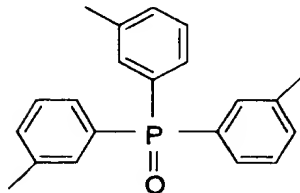
(II-2)



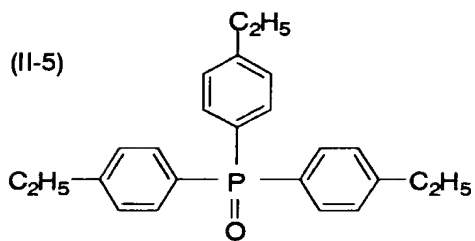
(II-3)



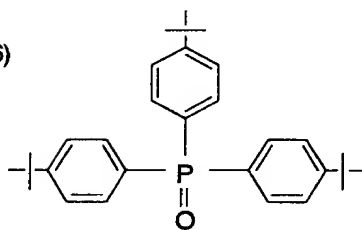
(II-4)



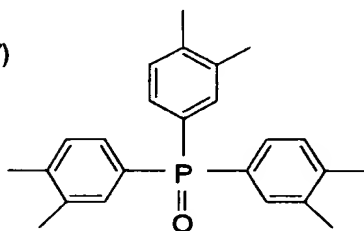
(II-5)



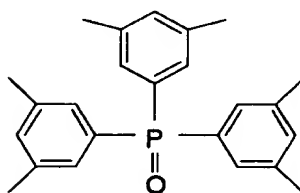
(II-6)



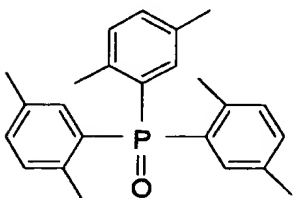
(II-7)



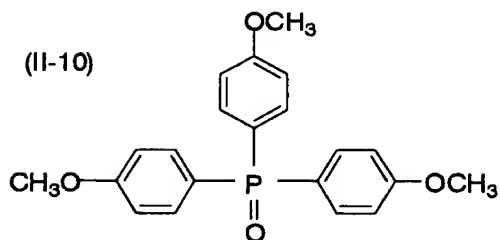
(II-8)



(II-9)

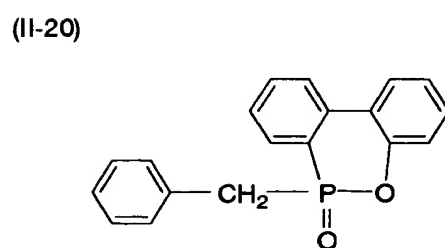
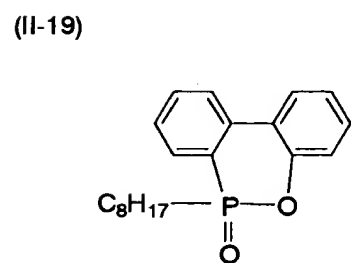
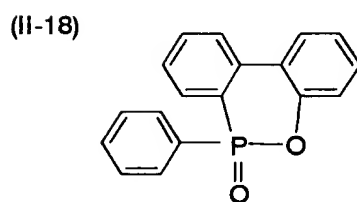
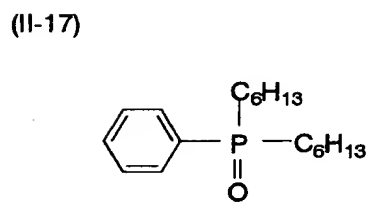
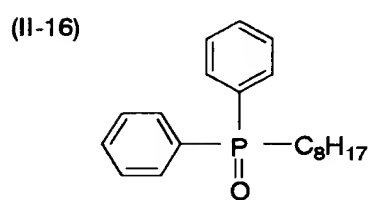
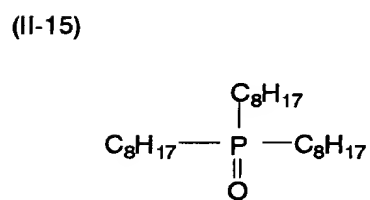
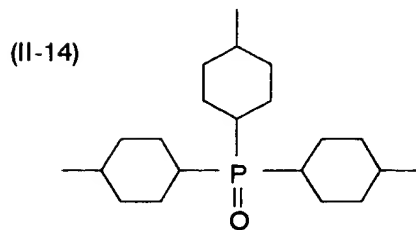
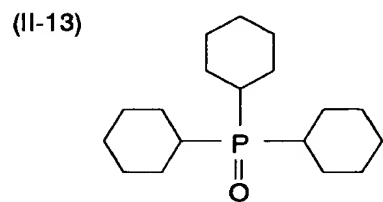
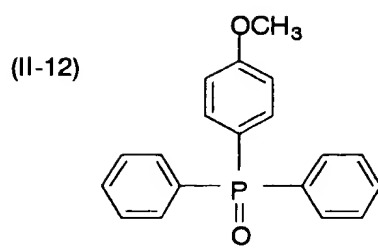
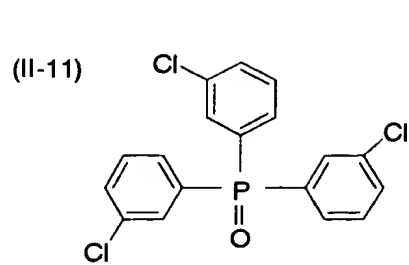


(II-10)



【 0 0 8 8 】

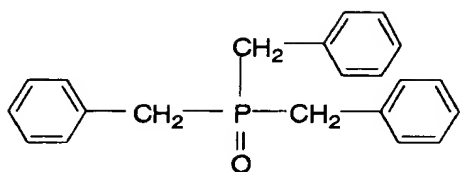
【化 9】



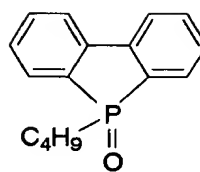
【 0 0 8 9 】

【化 1 0】

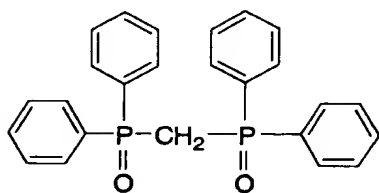
(II-21)



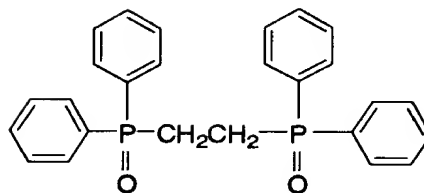
(II-22)



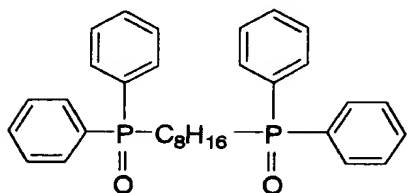
(II-23)



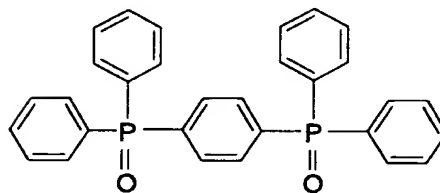
(II-24)



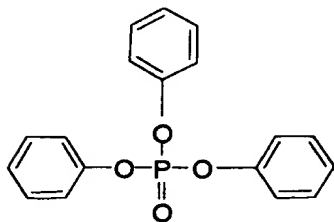
(II-25)



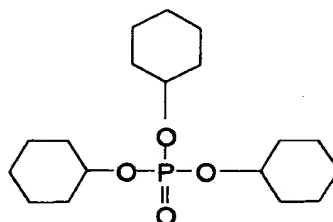
(II-26)



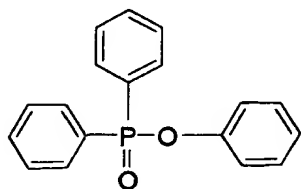
(II-27)



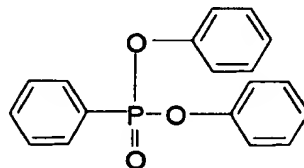
(II-28)



(II-29)



(II-30)

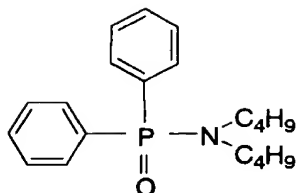


【 0 0 9 0】

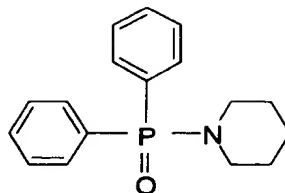


【化 1 1】

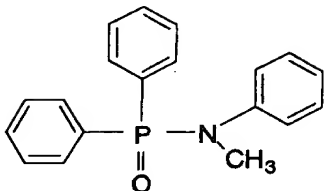
(II-31)



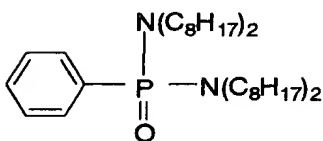
(II-32)



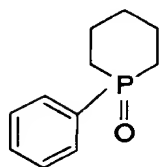
(II-33)



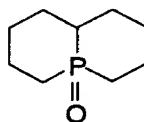
(II-34)



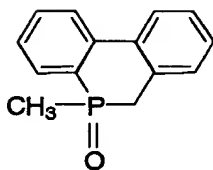
(II-35)



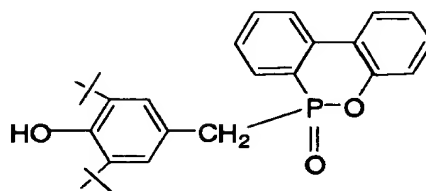
(II-36)



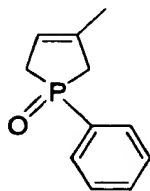
(II-37)



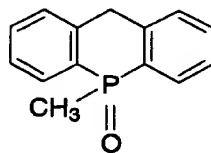
(II-38)



(II-39)



(II-40)



【0 0 9 1】

本発明に用いられる水素結合性化合物は、還元剤と同様に、溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態などの形態で塗布液に含有させ、熱現像画像記録材料に含有させることができる。本発明に用いられる水素結合性化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基やアミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を

形成するので、還元剤との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した錯体の結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは、安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と水素結合性化合物とを粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

水素結合性化合物の使用量は、還元剤に対して、好ましくは1～200モル%であり、より好ましくは10～150モル%であり、さらに好ましくは30～100モル%である。

#### 【0092】

熱現像画像記録材料に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。また、コア／シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア／シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

#### 【0093】

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができる。具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機酸銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217～0224に記載されている方法、特願平11-98708号明細書、同11-84182号明細書に記載の方法も好ましい。

#### 【0094】

感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のた

めに小さいことが好ましく、具体的には  $0.20\ \mu\text{m}$  以下が好ましく、より好ましくは  $0.01\sim 0.15\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $0.02\sim 0.12\ \mu\text{m}$  である。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）を同面積の円像に換算したときの直径をいう。

## 【0095】

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い [100] 面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましい。ミラー指数 [100] 面の比率は増感色素の吸着における [111] 面と [100] 面との吸着依存性を利用した T.Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年) に記載の方法により求めることができる。

## 【0096】

ハロゲン化銀粒子には、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させることが好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$  などが挙げられる。中でも六シアノ Fe 錯体が好ましい。

## 【0097】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、対陽イオンとしては、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているもの、例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（*n*-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

## 【0098】

六シアノ金属錯体は、水の他に、水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、ア

ルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）と水との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0099】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀1モル当たり $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。

【0100】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0101】

六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。

【0102】

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0103】

感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表(第1~18族までを示す)の第8族~第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族~第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9} \sim 1$

$\times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体およびそれらの添加法については特開平7-225449号公報、同11-65021号公報段落番号0018～0024、同11-119374号公報段落番号0227～0240に記載されている。

#### 【0104】

さらにハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平11-84574号公報段落番号0046～0050、同11-65021号公報段落番号0025～0031、同11-119374号公報段落番号0242～0250に記載されている。

#### 【0105】

感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンを使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機酸銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500～60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

#### 【0106】

熱現像画像記録材料には増感色素を適用することができる。増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素および添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号0103～0109、特開平10-186572号公報の一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号公報の一般式(I)で表される色素および段落番号0106、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に開示されている色素、欧州特許公開EP 0803764A1号公報の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号明細書、特願2000-102560号明細書等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。

増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができ、感光性層のハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-6}$  ～ 1 モルが好ましく、さらに好ましくは  $10^{-4}$  ～  $10^{-1}$  モルである。

## 【 0 1 0 7 】

熱現像画像記録材料には、分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。強色増感剤としては、欧州特許公開 E P 587,338 号公報、米国特許第 3,877,943 号明細書、同第 4,873,184 号明細書、特開平 5-341432 号公報、同 11-109547 号公報、同 10-111543 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

## 【 0 1 0 8 】

感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平 7-128768 号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特にテルル増感が好ましく、特開平 11-65021 号公報の段落番号 0 0 3 0 に記載の文献に記載の化合物、特開平 5-313284 号公報中の一般式 (II), (III), (IV) で示される化合物がより好ましい。

## 【 0 1 0 9 】

化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後であって、分光増感前、分光増感と同時、分光増感後、塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。

硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-8}$  ～  $10^{-2}$  モル、好ましくは  $10^{-7}$  ～  $10^{-3}$  モル程度を用いる。化学増感の条件としては特に制限はないが、pH としては 5 ～ 8、pAg としては 6 ～ 11、温度としては 40 ～ 95℃ 程度である。

ハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開 E P 293,917 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

## 【 0 1 1 0 】

熱現像画像記録材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二

種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

#### 【0 1 1 1】

感光性ハロゲン化銀の添加量は、熱現像画像記録材料 1 m<sup>2</sup>当たりの塗布銀量で示して、0.03~0.6g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.05~0.4g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましく、0.1~0.4g/m<sup>2</sup>であることが最も好ましく、有機酸銀塩1モルに対しては、0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましい。

#### 【0 1 1 2】

別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機酸銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機酸銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機酸銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機酸銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機酸銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

#### 【0 1 1 3】

ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法や、N.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第

8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0114】

有機酸銀塩含有層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマーおよびコポリマー、合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレンー無水マレイン酸共重合体類、スチレンーアクリロニトリル共重合体類、スチレンーブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）およびポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

【0115】

熱現像画像記録材料は、その有機酸銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機酸銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶または分散可能であって、特に25℃相対湿度60%での平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に、特性が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5 mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0116】

ここでいう前記バインダーが可溶または分散可能である水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロ



ソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げる事ができる。

【0 1 1 7】

なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0 1 1 8】

また「25℃相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 $W_1$ と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量 $W_0$ を用いて以下のように表すことができる。

25℃相対湿度60%における平衡含水率 =  $[(W_1 - W_0) / W_0] \times 100$  (質量%)

【0 1 1 9】

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)を参考にすることができる。

【0 1 2 0】

バインダーポリマーの25℃相対湿度60%における平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01~1.5質量%、さらに好ましくは0.02~1質量%である。

【0 1 2 1】

バインダーポリマーとしては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶な疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態またはミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1~50,000nm、より好ましくは5~1,000nm程度の範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0 1 2 2】

水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ(エステル)類、ゴム類(例えばSBR樹脂)、ポリ(ウレタン)類、ポ

リ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーが挙げられる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000である。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

## 【 0 1 2 3 】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。

## 【 0 1 2 4 】

- P-1;-MMA(70)-EA(27)-MAA(3)-のラテックス(分子量37000)
- P-2;-MMA(70)-2EHA(20)-St(5)-AA(5)-のラテックス(分子量40000)
- P-3;-St(50)-Bu(47)-MAA(3)-のラテックス(分子量45000)
- P-4;-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)
- P-5;-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス(分子量60000)
- P-6;-St(70)-Bu(27)-IA(3)-のラテックス(分子量120000)
- P-7;-St(75)-Bu(24)-AA(1)-のラテックス(分子量108000)
- P-8;-St(60)-Bu(35)-DVB(3)-MAA(2)-のラテックス(分子量150000)
- P-9;-St(70)-Bu(25)-DVB(2)-AA(3)-のラテックス(分子量280000)
- P-10;-VC(50)-MMA(20)-EA(20)-AN(5)-AA(5)-のラテックス(分子量80000)
- P-11;-VDC(85)-MMA(5)-EA(5)-MAA(5)-のラテックス(分子量67000)
- P-12;-Et(90)-MAA(10)-のラテックス(分子量12000)
- P-13;-St(70)-2EHA(27)-AA(3)のラテックス (分子量130000)
- P-14;-MMA(63)-EA(35)- AA(2)のラテックス (分子量33000)

## 【 0 1 2 5 】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA；メチルメタクリレート，E A

；エチルアクリレート、MAA；メタクリル酸，2EHA；2エチルヘキシルアクリレート，St；スチレン，Bu；ブタジエン，AA；アクリル酸，DVB；ジビニルベンゼン，VC；塩化ビニル，AN；アクリロニトリル，VDC；塩化ビニリデン，Et；エチレン，IA；イタコン酸。

## 【0126】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635,46583, 4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811,814, 821, 820, 857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size, WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410, 438C, 2507(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G351, G576(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502, L513(以上旭化成工業(株)製)など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120, SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

## 【0127】

ポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

## 【0128】

好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8、市販品であるLACSTAR-3307B, 7132C, Nipol Lx416等が挙げられる。

## 【0 1 2 9】

ラテックスとしては、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  の範囲にある場合が好ましく、より好ましくは  $20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$  の範囲である。 $T_g$  の異なるラテックスを 2 種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均  $T_g$  が上記の範囲にはいることが好ましい。

## 【0 1 3 0】

熱現像画像記録材料の有機酸銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は有機酸銀塩含有層の全バインダーの 30 質量% 以下、より好ましくは 20 質量% 以下である。

## 【0 1 3 1】

有機酸銀塩含有層（すなわち、画像形成層）は、ポリマーラテックスとを用いて形成されたものが好ましい。有機酸銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー／有機酸銀塩の重量比が  $1/10 \sim 10/1$  であることが好ましく、より好ましくは  $1/5 \sim 4/1$  である。

## 【0 1 3 2】

このような有機酸銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー／ハロゲン化銀の重量比は  $400 \sim 5$ 、より好ましくは  $200 \sim 10$  の範囲である。

## 【0 1 3 3】

画像形成層の全バインダー量は  $0.2 \sim 30 \text{g/m}^2$  の範囲が好ましく、より好ましくは  $1 \sim 15 \text{g/m}^2$  である。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

## 【0 1 3 4】

有機酸銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す）は、水を 30 質量% 以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意

の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上が好ましく、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例としては、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などが挙げられる（数値は質量%）。

## 【0135】

熱現像画像記録材料に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体としては、特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開EP 0803764A1号公報の第20頁第57行～第21頁第7行に記載のものが挙げられる。好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111～0112に記載されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号明細書の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号公報の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

## 【0136】

本発明においては、カブリ防止剤として、下記一般式(III)で表されるポリハロゲン化合物を用いることが好ましい。

一般式(III)



一般式(III)において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子吸引性基を表す。Qで表されるアルキル基、アリール基またはヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。

## 【0137】

一般式(III)において、Qは好ましくはハメットのσ<sub>p</sub>が正の値をとる電子吸引性基で置換されたフェニル基を表す。置換基である電子吸引性基の具体例としては、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホキシド基、アシル基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキ

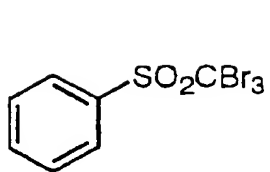
ル基、ホスホリル基などが挙げられる。 $\sigma_p$ 値は、好ましくは0.2～2.0であり、より好ましくは0.4～1.0である。電子吸引性基として、特に好ましいものは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、中でもカルバモイル基が最も好ましい。

## 【0138】

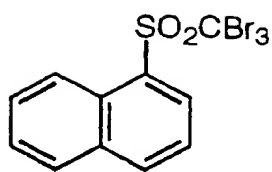
以下に一般式(III)で表されるポリハロゲン化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

## 【0139】

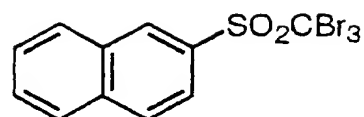
【化 1 2】



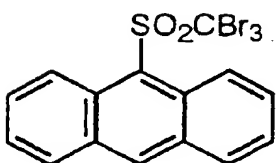
( P-1 )



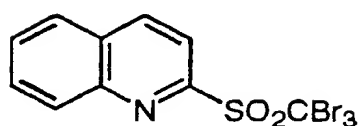
( P-2 )



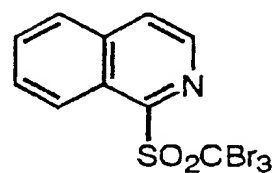
( P-3 )



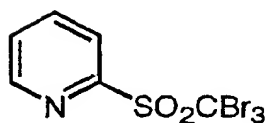
( P-4 )



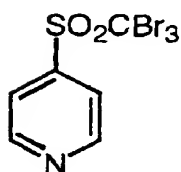
( P-5 )



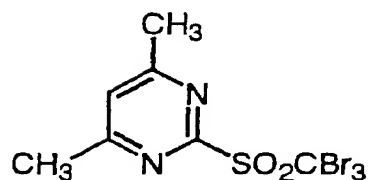
( P-6 )



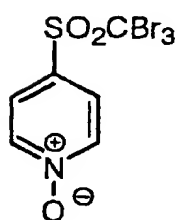
( P-7 )



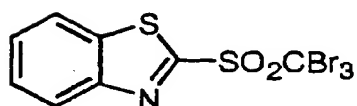
( P-8 )



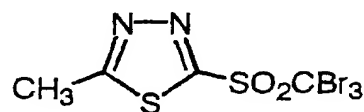
( P-9 )



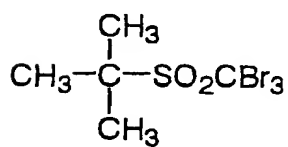
( P-10 )



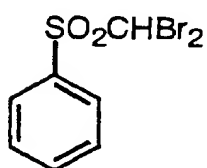
( P-11 )



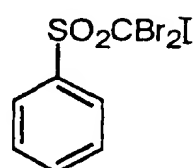
( P-12 )



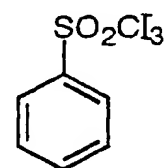
( P-13 )



( P-14 )



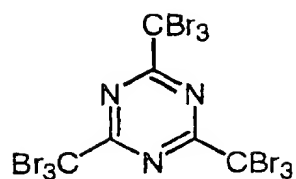
( P-15 )



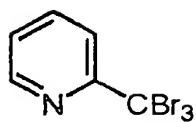
( P-16 )

【 0 1 4 0 】

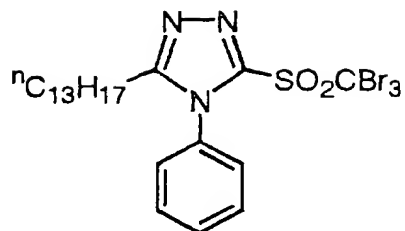
【化 1 3】



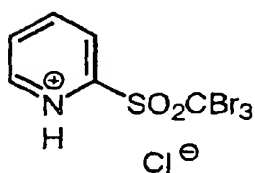
( P-17 )



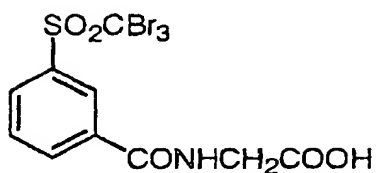
( P-18 )



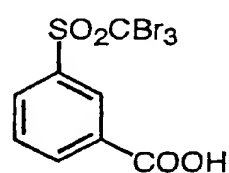
( P-19 )



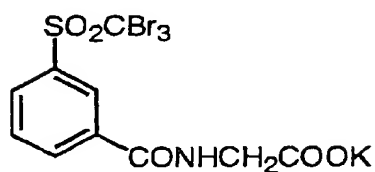
( P-20 )



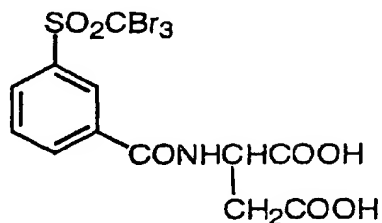
( P-21 )



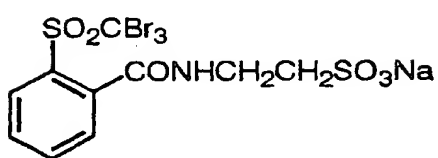
( P-22 )



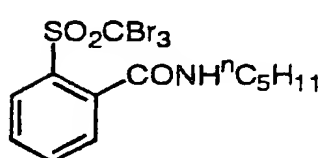
( P-23 )



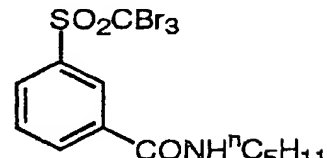
( P-24 )



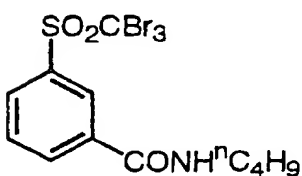
( P-25 )



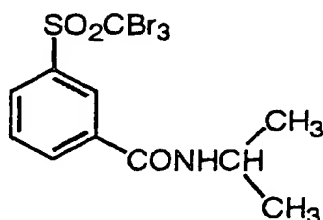
( P-26 )



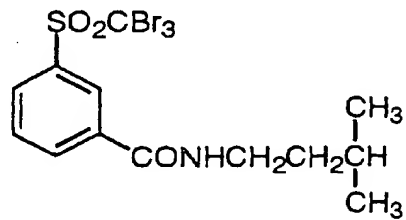
( P-27 )



( P-28 )



( P-29 )

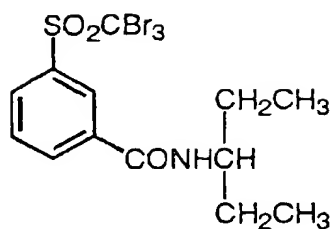


( P-30 )

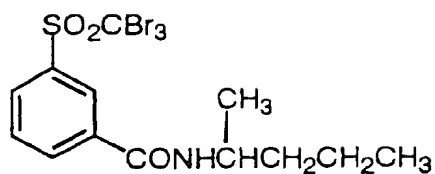
【 0 1 4 1 】



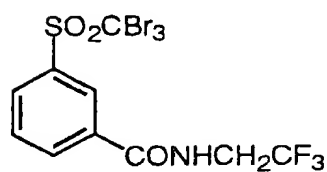
## 【化 1 4】



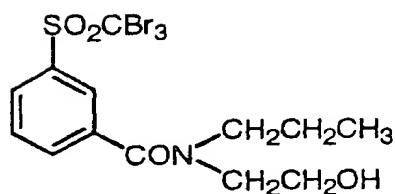
( P-31 )



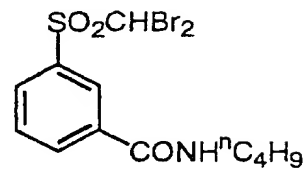
( P-32 )



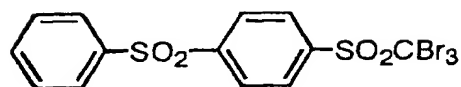
( P-33 )



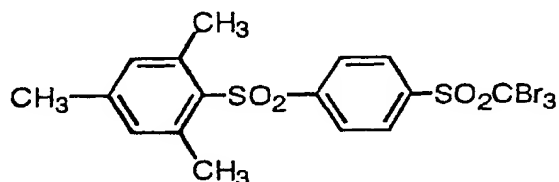
( P-34 )



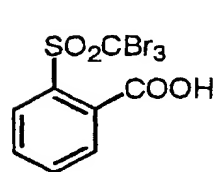
( P-35 )



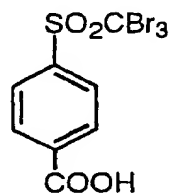
( P-36 )



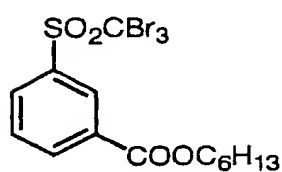
( P-37 )



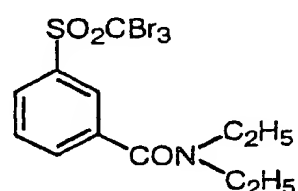
( P-38 )



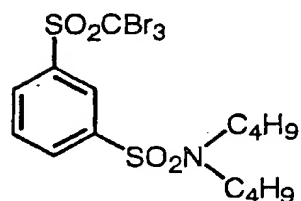
( P-39 )



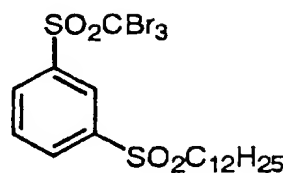
( P-40 )



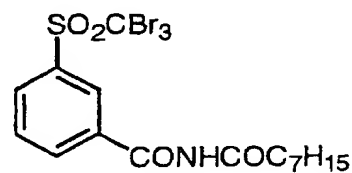
( P-41 )



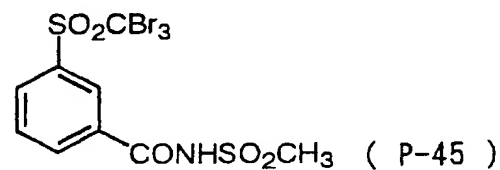
( P-42 )



( P-43 )



( P-44 )



( P-45 )

## 【 0 1 4 2】

一般式 (III) で表されるポリハロゲン化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1

モルあたり、 $10^{-1}$ ～1モルの範囲で使用する事が好ましく、 $10^{-3}$ ～0.8モルの範囲で使用する事がより好ましく、 $5 \times 10^{-3}$ ～0.5モルの範囲で使用する事がさらに好ましい。

カブリ防止剤を熱現像画像記録材料に含有させる方法としては、前記の還元剤を熱現像画像記録材料に含有させる方法が挙げられ、カブリ防止剤についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

#### 【0143】

その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報の段落番号0113の水銀(II)塩、同公報段落番号0114の安息香酸類、特願平11-87297号明細書の式(Z)で表されるサリチル酸誘導体、特願平11-23995号明細書の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号公報の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号公報の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンなどが挙げられる。

#### 【0144】

熱現像画像記録材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有してもよい。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報記載の化合物、特開昭60-153039号公報記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は画像記録材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機酸銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機酸銀塩含有層に添加する場合は有機酸銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機酸銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。アゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

#### 【0145】

熱現像画像記録材料には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、例えば、特開平10-62899号公報の段落番号0067～0069、特開平10-186572号公報の一般式(I)で表される化合物が用いられ、その具体例が段落番号0033～0052、欧州特許公開E P 0803764A1号公報の第20ページ第36～56行、特願平11-273670号明細書等に記載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

#### 【0146】

熱現像画像記録材料には、色調剤を添加することが好ましい。色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号0054～0055、欧州特許公開E P 0803764A1号公報の第21ページ第23～48行、特願平10-213487号明細書に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-t-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジン）；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、中でもフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。

#### 【0147】

感光性層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号公報段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調

化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公

報段落番号0194～0195に記載されている。

【0148】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0149】

熱現像画像記録材料に超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（画像記録材料1 $\text{m}^2$ あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500 $\text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、0.5～100 $\text{mg}/\text{m}^2$ がより好ましい。

【0150】

熱現像画像記録材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号公報段落番号0119～0120に記載されている。

表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール（PVA）を用いることも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）など使用することができる。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが挙げられる。保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1 $\text{m}^2$ 当たり）としては0.3～4.0 $\text{g}/\text{m}^2$ が好

ましく、 $0.3 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0151】

特に寸法変化が問題となる印刷用途に熱現像画像記録材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載されている。具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%)／エチルアクリレート(50質量%)／メタクリル酸(16.5質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%)／ブタジエン(47.5質量%)／イタコン酸(5質量%)コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9質量%)／2-エチルヘキシルアクリレート(25.4質量%)／スチレン(8.6質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(64.0質量%)／スチレン(9.0質量%)／ブチルアクリレート(20.0質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.0質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号0021～0025に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号0027～0028に記載の技術、特願平10-199626号明細書の段落番号0023～0041に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%以上90質量%以下が好ましく、特に20質量%以上80質量%以下が好ましい。

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマーおよびラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体  $1 \text{ m}^2$  当たり）としては  $0.3 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.3 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$  がより好ましい。

【0152】

画像形成層塗布液の調製温度は  $30^\circ\text{C}$  以上  $65^\circ\text{C}$  以下が好ましく、さらに好ましく

は35℃以上60℃未満、より好ましくは35℃以上55℃以下である。ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度は30℃以上65℃以下で維持されることが好ましい。ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機酸銀塩が混合されていることが好ましい。

#### 【0153】

画像形成層は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は有機酸銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第1画像形成層(通常は支持体に隣接した層)中に有機酸銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

#### 【0154】

感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料(例えばC.I.Pigment Blue 60、C.I.Pigment Blue 64、C.I.Pigment Blue 15:6)を用いることができる。これらについては国際公開W098/36322号公報、特開平10-268465号公報、同11-338098号公報等に詳細に記載されている。

#### 【0155】

熱現像画像記録材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

#### 【0156】

熱現像画像記録材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる保護層、(2)複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層

、（３）感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、（４）感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、（１）または（２）の層として画像記録材料に設けられる。アンチハレーション層は、（３）または（４）の層として画像記録材料に設けられる。

【 0 1 5 7 】

アンチハレーション層については特開平11-65021号公報段落番号0123～0124、特開平11-223898号公報、同9-230531号公報、同10-36695号公報、同10-104779号公報、同11-231457号公報、同11-352625号公報、同11-352626号公報等に記載されている。

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号公報等に記載されている。

【 0 1 5 8 】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m<sup>2</sup>程度である。

【 0 1 5 9 】

このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像画像記録材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号公報に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上降

下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0160】

熱現像画像記録材料には、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450 nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号公報、同63-104046号公報、同63-103235号公報、同63-208846号公報、同63-306436号公報、同63-314535号公報、特開平01-61745号公報、特願平11-276751号などに記載されている。

このような着色剤は、通常、 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0161】

熱現像画像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0162】

熱現像画像記録材料の搬送性改良のためにマット剤を添加することが好ましく、マット剤については、特開平11-65021号公報段落番号0126～0127に記載されている。マット剤の使用量は画像記録材料  $1\text{m}^2$  当たりの塗布量で示した場合、好ましくは  $1 \sim 400\text{mg}/\text{m}^2$ 、より好ましくは  $5 \sim 300\text{mg}/\text{m}^2$  である。

乳剤面のマット度は星屑故障が生じなければいかようでも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（J I S）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0163】

バック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

【0164】

マット剤は画像記録材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として



作用する層に含有されることが好ましい。

【0165】

バック層については特開平11-65021号公報段落番号0128～0130に記載されている。

【0166】

熱現像画像記録材料は、熱現像処理前の膜面pHが6.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは5.5以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0167】

感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としてはT.H.James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc.刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、具体的には、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0168】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法および混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.

F. Edwards、A. W. Nienow 著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0169】

熱現像画像記録材料に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号公報段落番号0132、溶剤については同号公報段落番号0133、支持体については同号公報段落番号0134、帯電防止または導電層については同号公報段落番号0135、カラー画像を得る方法については同号公報段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号公報段落番号0061～0064や特願平11-106881号段落番号0049～0062記載されている。

【0170】

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像画像記録材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号公報実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10-186565号公報のスチレンブタジエン共重合体、特願平11-106881号明細書の段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層もしくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

【0171】

熱現像画像記録材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像画像記録材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0172】

熱現像画像記録材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非

感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開W098/36322号公報、欧州特許公報EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

## 【 0 1 7 3 】

熱現像画像記録材料はいかなる方法の塗布によって作成されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングなどの種々のコーティング操作が用いられる。中でも、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL社刊、1997年)399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b.1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

## 【 0 1 7 4 】

有機酸銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ、25℃で測定される。有機酸銀塩含有層塗布液は剪断速度 $0.1\text{S}^{-1}$ における粘度が $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 $1000\text{S}^{-1}$ においては $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

## 【 0 1 7 5 】

チキソトロピー性を発現する系は各種知られており、高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」(高分子刊行会発行)などに記載されている。流体にチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く

含有させることが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比を大きくすること、アルカリ増粘、界面活性剤を使用することなどが有効である。

【 0 1 7 6 】

熱現像画像記録材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公報EP803764A1号公報、同883022A1号公報、国際公開W098/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637号公報、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-307365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-109547号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報、同11-223898号公報、同11-352627号公報も挙げられる。

【 0 1 7 7 】

熱現像画像記録材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像画像記録材料を昇温して現像される。好ましい現像温度は80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましく、10～40秒が特に好ましい。

【 0 1 7 8 】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号公報に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像画像記録材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、か

つ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像画像記録材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像画像記録材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像画像記録材料が加熱されることでの熱現像画像記録材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

#### 【0179】

画像記録材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。レーザー光としては、ガスレーザー( $\text{Ar}^+$ 、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

#### 【0180】

露光部および熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lを挙げることができる。FM-DP Lに関しては、Fuji Medical Review No.8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明における熱現像画像記録材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適應したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像画像記録材料としても適用することができる。

#### 【0181】

熱現像画像記録材料は、銀画像による黒白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

#### 【0182】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す

材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り、適宜変更することができる。したがって、本発明の配位は以下に示す具体例に制限されるものではない。

# 【0183】

## <実施例1> 有機酸銀塩分散物の調製

### 《有機酸銀塩分散物Aの調製》

図8に示すような大型晶析設備を使用して有機酸銀塩分散物Aを調製した。すなわち、タンク22に、ヘンケル社製ベヘン酸（ヘンケル社製、E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）87.6kg、蒸留水423L、およびt e r t - ブタノール120Lを加えた。75℃で攪拌しながら5mol/LのNaOH水溶液49.2Lを5分かけて添加し、60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク21に硝酸銀40.4kgの水溶液（pH4.0）206.2Lを用意し、10℃に保温した。さらに、タンク35に600Lの純水を計り込み、ポンプ31および32をそれぞれ経由して、パイプラインミキサー（PM-10型、みづほ工業（株）製）33および34に通し、おのおの50L/分の流速で循環させた。パイプラインミキサーで3,600rpmで攪拌しながら、ポンプ23および24を用いて、先の硝酸銀水溶液をおのおの1.45L/分の一定流量で添加し、5秒経過後、ポンプ25および26を用いてベヘン酸ナトリウム溶液をおのおの4.9L/分の一定流量で添加し、タンク35にストックした。ここで、タンク35のジャケットに10℃の冷却水を200L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は30℃であった。そのまま20分間攪拌しながら放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が30μS/cmになるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

# 【0184】

得られた有機酸銀のウェットケーキに下記組成の通り蒸留水及びポリビニルアルコールを添加し、T.K.ホモディスパー2M-5型（特殊機化工業社製）を用いて、5000rpmで15分間遠心分離をし、粗分散液を調製した。

粗分散液組成：

蒸留水 4 2 . 4 k g

有機酸銀（固形分 4 0 % のウェットケーキ） 5 6 K g

ポリビニルアルコール（クラレ（株）製 P V A - 2 0 5） 2 . 2 K g

得られた粗分散液を、マイクロフルイダイザー（M 1 1 0 S - E H 型、みづほ工業社製 G 1 0 Z インタラクションチャンバー使用）を用いて、 $1 6 0 0 \text{ kg / cm}^2$  の圧力で 1 回分散処理し有機酸銀塩分散物 A を得た。このときの分散直前入口温度および分散直後出口温度をそれぞれ  $5^{\circ}\text{C}$  および  $3 0^{\circ}\text{C}$  になるように温度コントロールした。

【 0 1 8 5 】

#### 《有機酸銀塩分散物 B の調製》

図 8 に示すような大型晶析設備において、2 つある添加・混合ラインの内 1 ラインのみを使用して分散物 B を調製した。すなわち、タンク 2 2 に、ベヘン酸（ヘンケル社製、E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）4 3 . 8 k g、蒸留水 2 1 1 . 5 L、および t e r t - ブタノール 6 0 L を加え、 $7 5^{\circ}\text{C}$  で攪拌しながら  $5 \text{ mol / L}$  の  $\text{NaOH}$  水溶液 2 4 . 6 L を 5 分かけて添加し、その後 6 0 分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク 2 1 に硝酸銀 2 0 . 2 k g の水溶液（ $\text{pH} 4 . 0$ ）1 0 3 . 1 L を用意し、 $1 0^{\circ}\text{C}$  に保温した。さらに、タンク 3 5 に 3 0 0 L の純水を計り込み、ポンプ 3 1 を経由してパイプラインミキサー（PM - 1 0 型、みづほ工業（株）製）3 3 に通し、 $5 0 \text{ L / 分}$  の流速で循環させた。パイプラインミキサーで  $3 , 6 0 0 \text{ rpm}$  で攪拌しながら、ポンプ 2 3 を用いて先の硝酸銀水溶液を  $1 . 4 5 \text{ L / 分}$  の一定流量で添加し、5 秒経過後、ポンプ 2 5 を用いてベヘン酸ナトリウム溶液を  $4 . 9 \text{ L / 分}$  の一定流量で添加し、タンク 3 5 にストックした。ここで、タンク 3 5 のジャケットに  $1 0^{\circ}\text{C}$  の冷却水を  $1 0 0 \text{ L / 分}$  で供給したところ、タンク内の平均温度は  $3 0^{\circ}\text{C}$  であった。そのまま 2 0 分間攪拌しながら放置し、 $2 5^{\circ}\text{C}$  に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が  $3 0 \mu \text{ S / cm}$  になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀塩分散物 A と同様に分散して有機酸銀塩分散物 B を得た。

【 0 1 8 6 】

## 《有機酸銀塩分散物Cの調製》

図3に示すような大型晶析設備を使って分散物Cを調製した。すなわち、タンク12に、ベヘン酸（ヘンケル社製、Edenor C22-85R）87.6 kg、蒸留水423 L、およびtert-ブタノール120 Lを加え、75℃で攪拌しながら5 mol/LのNaOH水溶液49.2 Lを5分かけて添加し、その後60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク11の中に硝酸銀40.4 kgの水溶液（pH4.0）206.2 Lを用意し、10℃に保温した。さらに、タンク20に600 Lの純水を計り込み、ポンプ17を経由してパイプラインミキサー（PM-20型、みづほ工業（株）製）18に通し、100 L/分の流速で循環させた。パイプラインミキサーで2,400 rpmで攪拌しながら、ポンプ15を用いて先の硝酸銀水溶液を2.9 L/分の一定流量で添加し、5秒経過後、ポンプ16を用いてベヘン酸ナトリウム溶液を9.8 L/分の一定流量で添加し、タンク20にストックした。ここで、タンク20のジャケットに10℃の冷却水を200 L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は30℃であった。そのまま20分間攪拌しながら放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が30  $\mu$ S/cmになるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀塩分散物Aと同様に分散して有機酸銀塩分散物Cを得た。

【0187】

## 《有機酸銀塩分散物Dの調製》

図3に示すような大型晶析設備を使って分散物Dを調製した。すなわち、タンク12に、ベヘン酸（ヘンケル社製、Edenor C22-85R）43.8 kg、蒸留水211.5 L、およびtert-ブタノール60 Lを加え、75℃で攪拌しながら5 mol/LのNaOH水溶液24.6 Lを5分かけて添加し、その後60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク11に硝酸銀20.2 kgの水溶液（pH4.0）103.1 Lを用意し、10℃に保温した。さらに、タンク20に300 Lの純水を計り込み、ポンプ17を経由してパイプラインミキサー（PM-20型、みづほ工業（株）製）18に通し、1



0 0 L / 分の流速で循環させた。パイプラインミキサーで 2, 4 0 0 r p m で攪拌しながら、ポンプ 1 5 を用いて先の硝酸銀水溶液を 2. 9 L / 分の一定流量で添加し、2. 5 秒経過後、ポンプ 1 6 を用いてベヘン酸ナトリウム溶液を 9. 8 L / 分の一定流量で添加し、タンク 2 0 にストックした。ここで、タンク 2 0 のジャケットに 1 0 °C の冷却水を 2 0 0 L で供給したところ、タンク内の平均温度は 3 0 °C であった。そのまま 2 0 分間攪拌しながら放置し、2 5 °C に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が 3 0  $\mu$  S / c m になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀塩分散物 A と同様に分散して有機酸銀塩分散物 D を得た。

【 0 1 8 8 】

#### 《有機酸銀塩分散物 E の調製》

図 3 に示すような大型晶析設備を使って分散物 E を調製した。すなわち、タンク 1 2 に、ベヘン酸（ヘンケル社製、E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）4 3. 8 k g、蒸留水 2 1 1. 5 L、および t e r t - ブタノール 6 0 L を加え、7 5 °C で攪拌しながら 5 m o l / L の N a O H 水溶液 2 4. 6 L を 5 分かけて添加し、その後 6 0 分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク 1 1 に硝酸銀 2 0. 2 k g の水溶液（p H 4. 0）1 0 3. 1 L を用意し、1 0 °C に保温した。さらに、タンク 2 0 に 3 0 0 L の純水を計り込み、ポンプ 1 7 を経由してパイプラインミキサー（P M - 2 0 型、みづほ工業（株）製）1 8 に通し、5 0 L / 分の流速で循環させた。パイプラインミキサーで 1, 6 0 0 r p m で攪拌しながら、ポンプ 1 5 を用いて先の硝酸銀水溶液を 1. 4 5 L / 分の一定流量で添加し、5 秒経過後、ポンプ 1 6 を用いてベヘン酸ナトリウム溶液を 4. 9 L / 分の一定流量で添加し、タンク 2 0 にストックした。ここで、タンク 2 0 のジャケットに 1 0 °C の冷却水を供給したところ、タンク内の平均温度は 3 0 °C であった。そのまま 2 0 分間攪拌しながら放置し、2 5 °C に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が 3 0  $\mu$  S / c m になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀塩分散物 A と同様に分散して有機酸銀塩分散物 E を得た。

【 0 1 8 9 】

こうして得られた有機酸銀塩分散物 A ～ E の粒子サイズ、粘度などの物性と調製時の濾過圧上昇を表 1 に示す。なお本実施例における粒子サイズは、レーザ回折式粒度分布測定器（島津製作所製、S A L D - 2 0 0 0）を用いて測定した。また、粘度はレオメトリックスファーマーイースト（株）製 RFS フルードスペクトロメーターを用いて 25℃ で測定した。さらに、濾過圧上昇は、直径 1 . 5 c m のポール社製エポセルフィルター E C を用いて、流量 5 0 m l / 分にて 2 k g 濾過した際の、最終圧力と初期圧力の差を求めた。

【 0 1 9 0 】

【表 1】

分散物	粒子サイズ		粘度 (mPa.s)	濾過圧上昇 (Kg/cm <sup>2</sup> )	写真性能		カブリ増 加率
	平均 ( $\mu$ m)	変動係数 (%)			Dmin	感度	
A (本発明)	0.38	16	19	0.18	100	105	1.1
B (本発明)	0.38	17	19	0.18	100	105	1.1
C (本発明)	0.39	16	19	0.18	100	105	1.1
D (本発明)	0.43	18	18	0.21	102	101	1.4
E (本発明)	0.37	16	21	0.19	101	106	1.2

【0191】

## 《有機酸銀塩分散物 F の調製》

ベヘン酸（ヘンケル社製、Edenor C22-85R）87.6kg、蒸留水423L、およびtert-ブタノール120Lを75℃で反応タンク中で攪拌しながら5mol/LのNaOH水溶液49.2Lを5分かけて添加し、その後60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液（pH4.0）206.2Lを用意し、10℃に保温した。635

Lの蒸留水と30Lのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先の硝酸銀水溶液の全量を一定流量で添加し、7分経過後、次いでベヘン酸ナトリウム溶液の全量を一定流量で添加した。この時の添加時間は硝酸銀水溶液、ベヘン酸ナトリウム溶液それぞれ60分と62分であった。したがって、最後の9分間はベヘン酸ナトリウム溶液単独が添加されている。そのまま20分間攪拌しながら放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

#### 【0192】

得られた有機酸銀のウェットケーキに下記組成で蒸留水およびポリビニルアルコールを添加し、T.K.ホモディスパー2M-5型（特殊機化工業社製）を用いて、5000rpmで15分間処理をし、粗分散液を調製した。得られた粒子は平均粒径 $5.36\mu\text{m}$ であった。

粗分散液組成：

蒸留水 42.4kg

有機酸銀（固形分40%のウェットケーキ） 56kg

ポリビニルアルコール（クラレ（株）製PVA-205） 2.2kg

得られた粗分散液を、マイクロフルイダイザー（M110S-EH型、みづほ工業社製G10Zインタラクションチャンバー使用）を用いて、 $1600\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で1回分散処理し有機酸銀塩分散物Fを得た。このときの分散直前入口温度ならびに分散直後出口温度をそれぞれ5℃、30℃になるように温度コントロールした。表2に示すように、得られた分散物の平均粒子サイズと粘度はそれぞれ $0.62\mu\text{m}$ 、 $18\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

#### 【0193】

##### 《有機酸銀塩分散物Gの調製》

図3に示すような大型晶析設備にて、パイプラインミキサー18として図4に示すような添加部と混合装置を使用して、有機酸銀塩分散物Gを調製した。すなわち、タンク12に、ベヘン酸（ヘンケル社製、Edenor C22-85R）87.6kg、蒸留水423L、およびtert-ブタノール120Lを加え

、75℃で攪拌しながら5mol/LのNaOH水溶液49.2Lを5分かけて添加し、その後60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク11に硝酸銀40.4kgの水溶液(pH4.0)206.2Lを用意し、10℃に保温した。さらに、タンク20に600Lの純水を計り込み、ポンプ17を経由して、パイプラインミキサー(PM-20型、みづほ工業(株)製)18(図4)に、図4中の反応場溶液添加口C'から通し、100L/分の流速で循環させた。パイプラインミキサーで2,400rpmで攪拌しながら、図4中の銀イオン溶液添加口A'より先の硝酸銀水溶液を2.9L/分の一定流量で添加し、5秒経過後、図4中の有機酸アルカリ金属塩溶液添加口B'よりベヘン酸ナトリウム溶液を9.8L/分の一定流量で添加し、熱交換器19を介してタンク20にストックした。ここで、熱交換器およびタンク20のジャケットに10℃の冷却水を200L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は30℃であった。そのまま20分間攪拌しながら放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が30μS/cmになるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウエットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀塩分散物Fと同様に分散して有機酸銀塩分散物Gを得た。

【0194】

#### 《有機酸銀塩分散物Hの調製》

図3に示すような大型晶析設備にて、パイプラインミキサー18として図5(a)に示すような添加部と混合装置を使用して、有機酸銀塩分散物Hを調製した。すなわち、タンク12に、ベヘン酸(ヘンケル社製、Edenor C22-85R)87.6kg、蒸留水423L、およびtert-ブタノール120Lを加え、75℃で攪拌しながら5mol/LのNaOH水溶液49.2Lを5分かけて添加し、その後60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク11に硝酸銀40.4kgの水溶液(pH4.0)206.2Lを用意し、10℃に保温した。さらに、タンク20に600Lの純水を計り込み、ポンプ17を経由して、パイプラインミキサー(PM-20型、みづほ工業(株)製)18(図5(a))に、図5(a)中の反応場溶液添加口C'(口径56.5

mm) から通し、100 L/分の流速で循環させた。パイプラインミキサーで2,400 rpm (周速13 m/秒相当) で攪拌しながら、図5 (a) 中の銀イオン溶液添加口A' (口径10 mm) より先の硝酸銀水溶液を2.9 L/分の一定流量で添加し、5秒経過後、図5 (a) 中の有機酸アルカリ金属塩溶液添加口B' (口径13.3 mm) よりベヘン酸ナトリウム溶液を9.8 L/分の一定流量で添加し、熱交換器19を介してタンク20にストックした。銀イオン溶液添加口A' と有機酸アルカリ金属塩溶液添加口B' の距離は400 mmに設定した。ここで、熱交換器およびタンク20のジャケットに10℃の冷却水を200 L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は30℃であった。そのまま20分間攪拌しながら放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が30  $\mu$ S/cmになるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀塩分散物Fと同様に分散して有機酸銀塩分散物Hを得た。

【0195】

#### 《有機酸銀塩分散物Iの調製》

図3に示すような大型晶析設備にて、パイプラインミキサー18として図5 (b) に示すような添加部と混合装置を使用して、有機酸銀塩分散物Iを調製した。すなわち、タンク11に、ベヘン酸 (ヘンケル社製、Edenor C22-85R) 87.6 kg、蒸留水423 L、およびtert-ブタノール120 Lを加え、75℃で攪拌しながら5 mol/LのNaOH水溶液49.2 Lを5分かけて添加し、その後60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク12に硝酸銀404 gの水溶液 (pH4.0) 206.2 Lを用意し、10℃に保温した。さらに、タンク20に600 Lの純水を計り込み、ポンプ17を経由してパイプラインミキサー (PM-20型、みづほ工業 (株) 製) 18 (図5 (b)) に、図5 (b) 中の反応場溶液添加口C' (口径56.5 mm) から通し、100 L/分の流速で循環させた。パイプラインミキサーで2,400 rpmで攪拌しながら、図5 (b) 中の有機酸アルカリ金属塩溶液添加口B' (口径13.3 mm) よりベヘン酸ナトリウム溶液を9.8 L/分の一定流量で添加し、5秒経過後、図5 (b) 中の銀イオン溶液添加口A' (口径10 mm)

より硝酸銀水溶液を 2.9 L/分の一定流量で添加し、熱交換器 19 を介してタンク 20 にストックした。有機酸アルカリ金属塩溶液添加口 B' と銀イオン溶液添加口 A' の距離は 400 mm に設定した。ここで、熱交換器およびタンク 20 のジャケットに 10℃ の冷却水を 200 L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は 30℃ であった。そのまま 20 分間攪拌しながら放置し、25℃ に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が  $30 \mu S/cm$  になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀塩分散物 F と同様に分散して有機酸銀塩分散物 I を得た。

【0196】

#### 《有機酸銀塩分散物 J の調製》

図 3 に示すような大型晶析設備にて、パイプラインミキサー 18 として図 6 に示すような添加部と混合装置を使用して、有機酸銀塩分散物 J を調製した。すなわち、タンク 12 に、ベヘン酸（ヘンケル社製、Edenor C22-85R）87.6 kg、蒸留水 423 L、および tert-ブタノール 120 L を加え、75℃ で攪拌しながら 5 mol/L の NaOH 水溶液 49.2 L を 5 分かけて添加し、その後 60 分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク 11 に硝酸銀 40.4 kg の水溶液（pH 4.0）206.2 L を用意し、10℃ に保温した。さらに、タンク 20 に 600 L の純水を計り込み、ポンプ 17 を経由して、パイプラインミキサー（PM-20 型、みづほ工業（株）製）18（図 6）に、図 6 中の反応場溶液添加口 C'（口径 150 mm）から通し、100 L/分の流速で循環させた。パイプラインミキサーで 2,400 rpm で攪拌しながら、図 6 中の銀イオン溶液添加口 A'（口径 10 mm）より先の硝酸銀水溶液を 2.9 L/分の一定流量で添加し、5 秒経過後、図 6 中の有機酸アルカリ金属塩溶液添加口 B'（口径 13.3 mm）よりベヘン酸ナトリウム溶液を 9.8 L/分の一定流量で添加し、熱交換器 19 を介してタンク 20 にストックした。銀イオン溶液添加口 A' と有機酸アルカリ金属塩溶液添加口 B' の距離は 400 mm に設定した。ここで、熱交換器およびタンク 20 のジャケットに 10℃ の冷却水を 200 L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は 30℃ であった

。そのまま 2 0 分間攪拌しながら放置し、2 5℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が  $30\ \mu\text{S}/\text{cm}$  になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀塩分散物 F と同様に分散して有機酸銀塩分散物 J を得た。

【0 1 9 7】

#### 《有機酸銀塩分散物 K の調製》

図 3 に示すような小型晶析設備にて、パイプラインミキサー 1 8 として図 6 に示すような添加部と混合装置を使用して分散物 K を調製した。すなわち、タンク 1 2 に、ベヘン酸（ヘンケル社製、E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）8 7 6 g、蒸留水 4 2 3 0 mL、および t e r t - ブタノール 1 2 0 0 mL を加え、7 5℃で攪拌しながら  $5\ \text{mol}/\text{L}$  の N a O H 水溶液 4 9. 2 L を 5 分かけて添加し、その後 6 0 分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク 1 1 に硝酸銀 4 0 4 g の水溶液（p H 4. 0）2 0 6 2 mL を用意し、1 0℃に保温した。さらに、タンク 2 0 に 6 0 0 mL の純水を計り込み、ポンプ 1 7 を経由して、製パイプラインミキサー（L R - I 型、みづほ工業（株）製）1 8（図 6）に、図 6 中の反応場溶液添加口 C'（口径 1 3. 3 mm）から通し、1 0 0 0 mL / 分の流速で循環させた。パイプラインミキサーで 1 0, 0 0 0 r p m（周速 1 3 m / 秒相当）で攪拌しながら、図 6 中の銀イオン溶液添加口 A'（口径 5 mm）より先の硝酸銀水溶液を 2 9 mL / 分の一定流量で添加し、5 秒経過後、図 6 中の有機酸アルカリ金属塩溶液添加口 B'（口径 5 mm）よりベヘン酸ナトリウム溶液を 9 8 mL / 分の一定流量で添加し、熱交換器 1 9 を介してタンク 2 0 にストックした。銀イオン溶液添加口 A' と有機酸アルカリ金属塩溶液添加口 B' の距離は 1 0 0 mm に設定した。ここで、熱交換器およびタンク 2 0 のジャケットに 1 0℃の冷却水を 2 0 L / 分で供給したところ、タンク内の平均温度は 3 0℃であった。そのまま 2 0 分間攪拌しながら放置し、2 5℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が  $30\ \mu\text{S}/\text{cm}$  になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。



## 【0198】

得られた有機酸銀のウェットケーキに下記組成で蒸留水およびポリビニルアルコールを添加し、T.K.ホモディスパー2M-5型（特殊機化工業社製）を用いて、5000rpmで15分間処理をし、粗分散液を調製した。

粗分散液組成：

蒸留水	424 g
有機酸銀（固形分40%のウェットケーキ）	560 g
ポリビニルアルコール（クラレ（株）製PVA-205）	22 g

得られた粗分散液を、マイクロフルイダイザー（M110S-EH型、みづほ工業社製G10Zインタラクションチャンバー使用）を用いて、1600kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1回分散処理し有機酸銀塩分散物Kを得た。このときの分散直前入口温度ならびに分散直後出口温度をそれぞれ5℃、30℃になるように温度コントロールした。

得られた粒子は平均粒径5.36μmであった。

## 【0199】

## 《有機酸銀塩分散物Lの調製》

図3に示すような大型晶析設備にて、パイプラインミキサー18として図6に示すような添加部と混合装置を使用して、有機酸銀塩分散物Lを調製した。すなわち、タンク12に、ベヘン酸（ヘンケル社製、Edenor C22-85R）87.6kg、蒸留水423L、およびtert-ブタノール120Lを加え、75℃で攪拌しながら5mol/LのNaOH水溶液49.2Lを5分かけて添加し、その後60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク11に硝酸銀40.4kgの水溶液（pH4.0）206.2Lを用意し、10℃に保温した。さらに、タンク20に600Lの純水を計り込み、ポンプ17を経由して、パイプラインミキサー（PM-20型、みづほ工業（株）製）18（図6）に図6中の反応場溶液添加口C'（口径56.5mm）から通し、100L/分の流速で循環させた。パイプラインミキサーで2,400rpmで攪拌しながら、図6中の銀イオン溶液添加口A'（口径10mm）より先の硝酸銀水溶液を2.9L/分の一定流量で添加し、5秒経過後、図6中の有機酸アルカリ

金属塩溶液添加口B'（口径13.3mm）よりベヘン酸ナトリウム溶液を9.8L/分の一定流量で添加し、熱交換器19を介してタンク20にストックした。銀イオン溶液添加口A'と有機酸アルカリ金属塩溶液添加口B'の距離は400mmに設定した。ここで、熱交換器およびタンク20のジャケットに10℃の冷却水を200L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は30℃であった。そのまま20分間攪拌しながら放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が30 $\mu$ S/cmになるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀塩分散物Fと同様に分散して有機酸銀塩分散物Lを得た。

【0200】

#### 《有機酸銀塩分散物Mの調製》

図3に示すような大型晶析設備にて、パイプラインミキサー18として図7に示すような添加部と混合装置を使用して、有機酸銀塩分散物Mを調製した。すなわち、タンク12に、ベヘン酸（ヘンケル社製、Edenor C22-85R）87.6kg、蒸留水423L、およびtert-ブタノール120Lを加え、75℃で攪拌しながら5mol/LのNaOH水溶液49.2Lを5分かけて添加し、その後60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。一方、タンク11に硝酸銀40.4kgの水溶液（pH4.0）206.2Lを用意し、10℃に保温した。さらに、タンク20に600Lの純水を計り込み、ポンプ17を経由して、パイプラインミキサー（PM-20型、みづほ工業（株）製）18（図7）に図7中の反応場溶液添加口C'から通し、100L/分の流速で循環させた。パイプラインミキサーで2,400rpmで攪拌しながら、図7中の銀イオン溶液添加口A'より先の硝酸銀水溶液を2.9L/分の一定流量で添加し、5秒経過後、図7中の有機酸アルカリ金属塩溶液添加口B'よりベヘン酸ナトリウム溶液を9.8L/分の一定流量で添加し、熱交換器19を介してタンク20にストックした。ここで、熱交換器およびタンク20のジャケットへは10℃の冷却水を200L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は30℃であった。そのまま20分間攪拌しながら放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾

過で固形分を濾別し、固形分を透過水の伝導度が  $30 \mu S/cm$  になるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

その後は、有機酸銀塩分散物 F と同様に分散して有機酸銀塩分散物 M を得た。

こうして得られた有機酸銀塩分散物 F ～ M の粒子サイズ、粘度などの物性と濾過圧上昇を表 2 に示す。測定法は、有機酸銀塩分散物 A ～ E と同じである。

【0201】

【表 2】

分散物	粒子サイズ		粘度 (mPa.s)	濾過圧上昇 (Kg/cm <sup>2</sup> )	写真性能		カブリ増 加率
	平均 ( $\mu m$ )	変動係数 (%)			Dmin	感度	
F (比較)	0.62	28	18	0.23	100	100	1.5
G (比較)	0.55	24	19	0.22	100	103	1.3
H (本発明)	0.41	16	18	0.18	101	105	1.1
I (比較)	0.89	31	22	0.27	100	101	1.4
J (本発明)	0.39	16	19	0.18	101	105	1.1
K (本発明)	0.59	26	19	0.22	100	101	1.3
L (本発明)	0.37	16	20	0.18	100	105	1.1
M (本発明)	0.32	16	23	0.10	100	105	1.0

## 【 0 2 0 2 】

## ＜比較実験＞

図 3 に示すような大型晶析設備にて、パイプラインミキサー 1 8 として、図 6 に示すような添加部と混合装置を使って、分散物調製を試みた。この時、図 6 中の銀イオン溶液添加口 A' の口径 5 m m として、硝酸銀水溶液を 2. 9 L / 分の一定流量で添加しようとしたところ、管内の圧力がポンプの能力以上となり、所定流量での添加が実現できなかった。この時のレイノルズ数は約 2 2, 0 0 0 であり、2 0, 0 0 0 を越えるレイノルズ数を達成するには、圧力上昇等により、送液するポンプの耐圧性を上げる等の設備的対応が必要であり、実用的ではない。

## 【 0 2 0 3 】

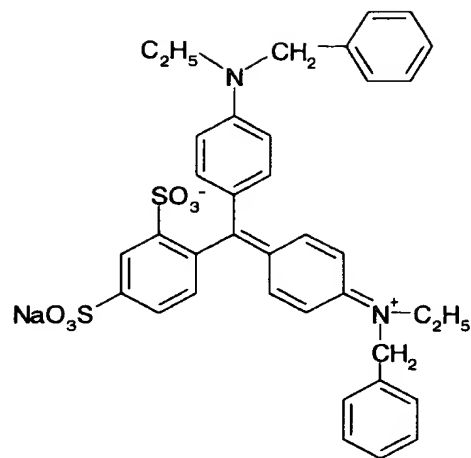
## ＜実施例 2＞ 熱現像画像記録材料の作製

使用した化合物の構造を下記に示す。

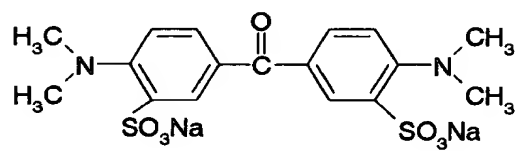
## 【 0 2 0 4 】

【化 15】

青色染料化合物 14



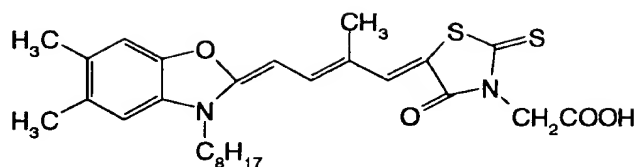
黄色染料化合物 15



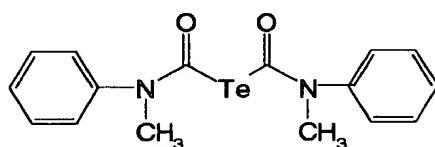
【0205】

【化 1 6】

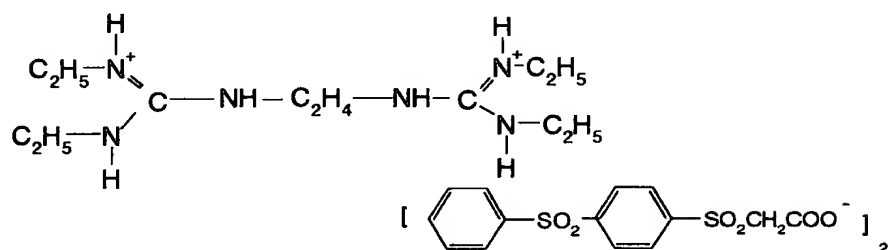
分光増感色素A



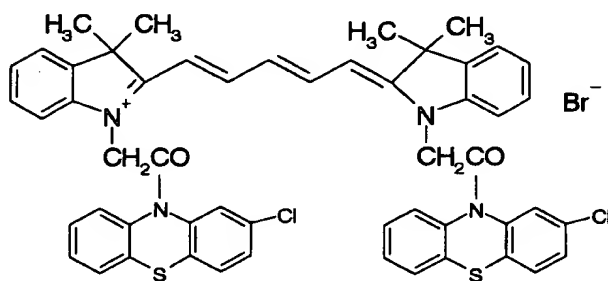
テルル増感剤B



塩基プレカーサー化合物 1 1



シアニン染料化合物 1 3



【 0 2 0 6】

《下塗りPET支持体の作製》

(PET支持体の作製)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、固有粘度0.66 (フェノール/テトラクロルエタン=6/4 (重量比) 中25℃で測定) のポリエ

チレンテレフタレートを得た。これをペレット化した後、130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175  $\mu\text{m}$  になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

これを、周速の異なるロールを用いて110℃で3.3倍に縦延伸し、ついでテンターを用いて130℃で4.5倍に横延伸した。この後、240℃で20秒間熱固定後、同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4  $\text{kg}/\text{cm}^2$  で巻き取り、厚み175  $\mu\text{m}$  のロール状のPET支持体を得た。

## 【0207】

(表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375  $\text{kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$  の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

## 【0208】

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗層塗布液の作成

処方1 (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-515GB(30質量%溶液)	234 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	21.5 g
綜研化学(株)製 MP-1000(ポリマー微粒子、平均粒径0.4 $\mu\text{m}$ )	0.91g
蒸留水	744ml

## 【0209】

処方2 (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)	158 g
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩	



( 8 質 量 % 水 溶 液 )	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質 量 % 水 溶 液	10ml
蒸留水	854ml

## 【 0 2 1 0 】

## 処方 3 ( バック面側第 2 層用 )

$\text{SnO}_2/\text{SbO}$ ( 9 / 1 質 量 比、平均粒径 $0.038 \mu\text{m}$ 、17 質 量 % 分散物 )	84 g
ゼラチン ( 10 質 量 % 水 溶 液 )	89.2 g
信越化学 ( 株 ) 製 メトロース TC-5 ( 2 質 量 % 水 溶 液 )	8.6 g
綜研化学 ( 株 ) 製 MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム ( 1 質 量 % 水 溶 液 )	10ml
NaOH ( 1 質 量 % )	6ml
プロキセル ( I C I 社 製 )	1ml
蒸留水	805ml

## 【 0 2 1 1 】

## ( 下塗り支持体の作成 )

上記厚さ  $175 \mu\text{m}$  の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面 ( 感光性層面 ) に上記下塗り塗布液処方 1 をワイヤーバーでウェット塗布量が  $6.6 \text{ml}/\text{m}^2$  ( 片面当たり ) になるように塗布して  $180^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥し、ついでこの裏面 ( バック面 ) に上記下塗り塗布液処方 2 をワイヤーバーでウェット塗布量が  $5.7 \text{ml}/\text{m}^2$  になるように塗布して  $180^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥し、さらに裏面 ( バック面 ) に上記下塗り塗布液処方 3 をワイヤーバーでウェット塗布量が  $7.7 \text{ml}/\text{m}^2$  になるように塗布して  $180^\circ\text{C}$  で 6 分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

## 【 0 2 1 2 】

## 《 バック面塗布液の調製 》

## ( 塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 ( a ) の調製 )

塩基プレカーサー化合物 11 を 64g、ジフェニルスルホン を 28g および花王 ( 株 ) 製界面活性剤デモール N 10g を蒸留水 220ml と混合し、混合液をサンドミル ( 1/4 Gallon サンドグラインダーミル、アイメックス ( 株 ) 製 ) を用いてビーズ分散し





、平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【0 2 1 3】

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物13を9.6gおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

【0 2 1 4】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料固体微粒子分散液56g、単分数ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ $8\mu\text{m}$ 、粒径標準偏差0.4)1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、黄色染料化合物15を3.9g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0 2 1 5】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を $40^{\circ}\text{C}$ に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキサイド平均重合度15]0.15g、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$  32mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$  64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95) 8.8g、エアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製) 0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0 2 1 6】

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5モル/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンツイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加した。0.5モル/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調製し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1モル/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調製し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

## 【 0 2 1 7 】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aのメタノール溶液を銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり $1.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $3.7 \times 10^{-3}$ モルおよび1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $4.9 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.046 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000

個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

#### 【0 2 1 8】

##### 《ハロゲン化銀乳剤2の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を49℃に変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。さらに分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり $7.5 \times 10^{-4}$ モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり $1.1 \times 10^{-4}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して $3.3 \times 10^{-3}$ モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感および5-メチル-2-メルカプトベンツイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

#### 【0 2 1 9】

##### 《ハロゲン化銀乳剤3の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を27℃に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。分光増感色素Aを固体分散物(ゼラチン水溶液)で添加量を銀1モル当たり $6 \times 10^{-3}$ モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり $5.2 \times 10^{-4}$ モルに変えた以外は乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.038 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

#### 【0 2 2 0】

##### 《塗布液用混合乳剤Aの調製》

ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり $7 \times 10^{-3}$ モル添加した。

## 【 0 2 2 1 】

## 《還元剤錯体の25質量%分散物の調製》

2,2-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール) とトリフェニルホスフィンオキシドの1 : 1 錯体10kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製、ポバールMP203) の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製) にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤錯体分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径 $0.46\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにて濾過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【 0 2 2 2 】

## 《メルカプト化合物の10質量%分散物の調製》

1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポバールMP203) の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス (株) 製) にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調製し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにて濾過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにて濾過した。

## 【 0 2 2 3 】

## 《有機ポリハロゲン化合物の26質量%分散物-1の調製》

トリブロモメチルフェニルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール (クラレ(株)製ポバールMP203) の20質量%水溶液5kgと、トリイソプロピルナフタレンス

ルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにて濾過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは $10^{\circ}\text{C}$ 以下で保管した。

## 【0224】

## 《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-2調製》

トリブロモメチルー3-ペンタノイルアミノフェニルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20質量%水溶液2.5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が25質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにて濾過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

## 【0225】

## 《フタラジン化合物の5質量%溶液の調製》

8Kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15Kgと6-イソプロピルフタラジンの70質量%水溶液14.28Kgを添加し、6-イソプロ



ピルフタラジンの5質量%液を調製した。

【0226】

《顔料の20質量%分散物の調製》

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0227】

《SBRラテックス40質量%の調製》

限外濾過(UF)精製したSBRラテックスは以下のように得た。

下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS 03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が $1.5\text{mS/cm}$ になるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデット-BLを0.22質量%になるよう添加した。さらにNaOHと $\text{NH}_4\text{OH}$ を用いて $\text{Na}^+$ イオン: $\text{NH}_4^+$ イオン=1:2.3(モル比)になるように添加し、pH8.4に調製した。この時のラテックス濃度は40質量%であった。

(SBRラテックス:-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス)

平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度45質量%、 $25^\circ\text{C}$ 60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度 $4.2\text{mS/cm}$ (イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(40質量%)を $25^\circ\text{C}$ にて測定)、pH8.2

【0228】

《画像形成層塗布液の調製》

実施例1で調製した有機酸銀塩分散物103g、顔料の20質量%水分散物1.1g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20質量%水溶液5g、上記還元剤錯体の25質量%分散物26g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1,-2を1:3(重量比)で総量8.2g、メルカプト化合物10%分散物6.2g、限外濾過(UF)精製しpH調製したSBRラテックス( $T_g:24^\circ\text{C}$ )40質量%を106g、フタラジン化合物の5質量%溶液を18mlを添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤Aを10gを良く混合した画像形成

層（感光性層、乳剤層）塗布液をそのままコーティングダイへ $70\text{ml}/\text{m}^2$ となるように送液し、塗布した。

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、 $40^\circ\text{C}$ （No.1ローター、60rpm）で $85[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した $25^\circ\text{C}$ での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20 $[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

【0229】

#### 《画像形成層面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調製して中間層塗布液とし、 $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計 $40^\circ\text{C}$ （No.1ローター、60rpm）で $21[\text{mPa}\cdot\text{s}]$ であった。

【0230】

#### 《画像形成層面保護層第1層塗布液の調製》

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5モル/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを $18.6\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で17[mPa・s]であった。

# 【0231】

## 《画像形成層面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15]の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ )4g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ )21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5モル/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、 $8.3\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター、60rpm) で9[mPa・s]であった。

# 【0232】

## 《熱現像画像記録材料の作成》

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が $0.04\text{g}/\text{m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が $1.7\text{g}/\text{m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層(ハロゲン化銀の塗布銀量 $0.14\text{g}/\text{m}^2$ )、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像画像記録材料の試料を作成した。塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.



10～0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25℃で相対湿度40～60%で調湿した後、膜面を70～90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

作製された熱現像画像記録材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

#### 【 0 2 3 3 】

##### 《写真性能の評価》

富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP L（最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載）にて画像記録材料を露光・熱現像（約120℃）し、得られた画像の評価を濃度計により行った。測定の結果は、 $D_{min}$ 、感度（ $D_{min}$ より1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数）で評価した。感度と $D_{min}$ については、画像記録材料Aの特性を100としたときの相対値で示した。感度が高いほど、 $D_{min}$ が低いほど、熱現像画像記録材料の描画力が高いといえる。結果を表1および表2に示す。

#### 【 0 2 3 4 】

##### 《強制保存性の評価》

画像形成試料を30.5cm×25.4cmに裁断し4角を0.5cm切り落として、25℃相対湿度50%の条件下で1日放置した。この後、画像記録材料それぞれ10枚ずつを防湿材料でできた袋の中に封入し、50℃のオーブンと4℃の冷蔵庫内で5日間放置した。写真性の評価と同様に露光～熱現像処理をし、未露光部分の濃度、 $D_{min}$ をカブリ値として扱った。

カブリ増加率 =  $\left[ \frac{\{ \text{高温保存試料のカブリ} \} - \{ \text{低温保存試料のカブリ} \}}{\{ \text{低温保存試料の最高濃度} \} - \{ \text{低温保存試料のカブリ} \}} \right] \times 100$

カブリ増加率が低いほど経時保存性が良好である。結果を表1および表2に示

す。

分散物Cと比較して、同じスケールで2つの添加混合ラインを用いる場合、おのおのの添加流量を1/2倍とし、より小型の混合器を用いて、回転数を調節することで、分散物Aに示すようにほぼ同等の粒子サイズ、写真性能を有する分散物を調製することができる。

【0235】

#### 《従来技術との比較》

オープンタンクに反応液を添加して攪拌混合する従来技術による分散物Fと比較して、密閉型混合器に反応液を添加して攪拌混合を行う本発明の調製方法による分散物H、J、L、Mにおいては、液中への泡の巻き込みが無く低温仕込も可能となるためか、平均粒子径が全般的に小さくなっていた。さらに、反応液が添加される雰囲気は厳密に制御されており、より均一な粒子形成が行えるために写真活性が上がり、感度が高いなどの優れた効果も得られた。これにより、有機酸銀塗布量を減らすことが可能となり、省銀処方設計が可能となる。

【0236】

#### 《銀イオン含有液を先立って添加することの影響》

本発明の調製方法による分散物Hに対して、銀イオンに先だって有機酸アルカリ塩溶液を添加した分散物Iは、明らかに平均粒子径が大きくなり、カブリも高いものとなった。また、同時に添加した分散物Gも、明らかに平均粒子径が大きくなり、カブリも高いものとなった。

【0237】

#### 《銀イオン添加時のレイノルズ数の影響》

銀イオン溶液添加時のレイノルズ数を約1100とした分散物J、銀イオン溶液添加時の流速を下げてレイノルズ数を約220とした分散物K、添加配管の口径を小さくしてレイノルズ数を約11000とした分散物Lを比較すると、レイノルズ数が好ましい範囲内(500~20000)にある分散物Jと分散物Lは、当該範囲外にある分散物Kに比べて平均粒子径がより小さくて、熱現像画像記録材料のかぶりもより低かった。したがって、銀イオン溶液添加時のレイノルズ数を500~20000の範囲内にすることによって、より好ましい結果を得ら



れることが確認された。

【 0 2 3 8 】

【発明の効果】

本発明により、分散安定性および塗布適性に優れた有機酸銀塩分散物が得られ、この分散物を熱現像画像記録材料に用いた場合、感度、および熱現像処理後の画像の安定性が高い熱現像画像記録材料が得られる。本発明の調製方法によると、空気の巻き込みを起こすことなく激しく混合することができるので、有機酸銀塩分散物を安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機酸銀塩の調製方法の模式図である。

【図 2】 本発明の有機酸銀塩の調製方法の模式図である。

【図 3】 本発明の有機酸銀塩の調製方法の一実施形態を表す模式図である。

【図 4】 本発明の有機酸銀塩の調製方法の実施形態における、混合部分の拡大図である。

【図 5】 本発明の有機酸銀塩の調製方法の実施形態における、混合部分の拡大図である。

【図 6】 本発明の有機酸銀塩の調製方法の実施形態における、混合部分の拡大図である。

【図 7】 本発明の有機酸銀塩の調製方法の実施形態における、混合部分の拡大図である。

【図 8】 本発明の有機酸銀塩の調製方法の一実施形態を表す模式図である。

【符号の説明】

- 1 密閉型混合装置
- 2 密閉型混合装置
- 3 密閉型混合装置
- 4 密閉型混合装置
- A 銀イオン溶液供給用配管
- B 有機酸アルカリ金属塩溶液供給用配管
- C 反応場溶液供給用配管

E 有機酸銀塩液排出用配管

1 1、1 2 タンク

1 3、1 4 流量計

1 5～1 7 ポンプ

1 8 混合装置（パイプラインミキサー）

1 9 熱交換器

2 0 タンク

2 1、2 2 タンク

2 3～2 6 ポンプ

2 7～3 0 流量計

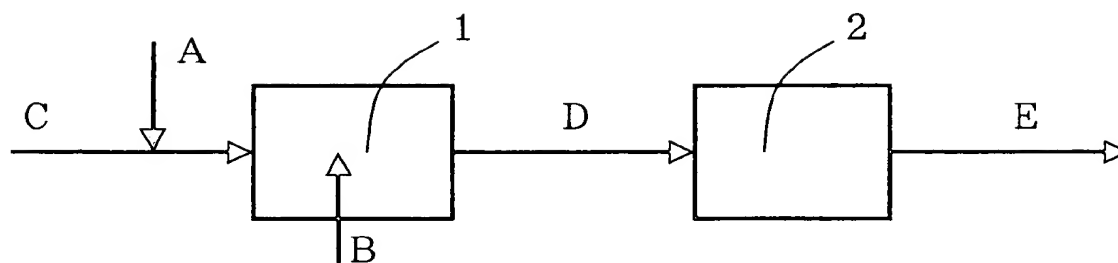
3 1、3 2 ポンプ

3 3、3 4 混合装置（パイプラインミキサー）

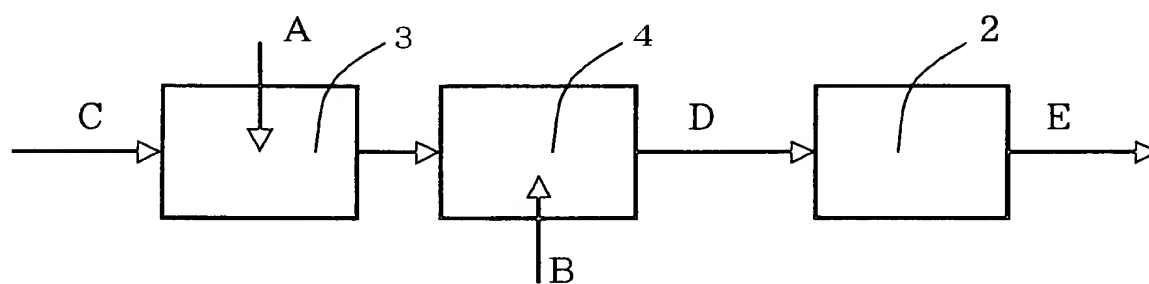
3 5 タンク

【書類名】 図面

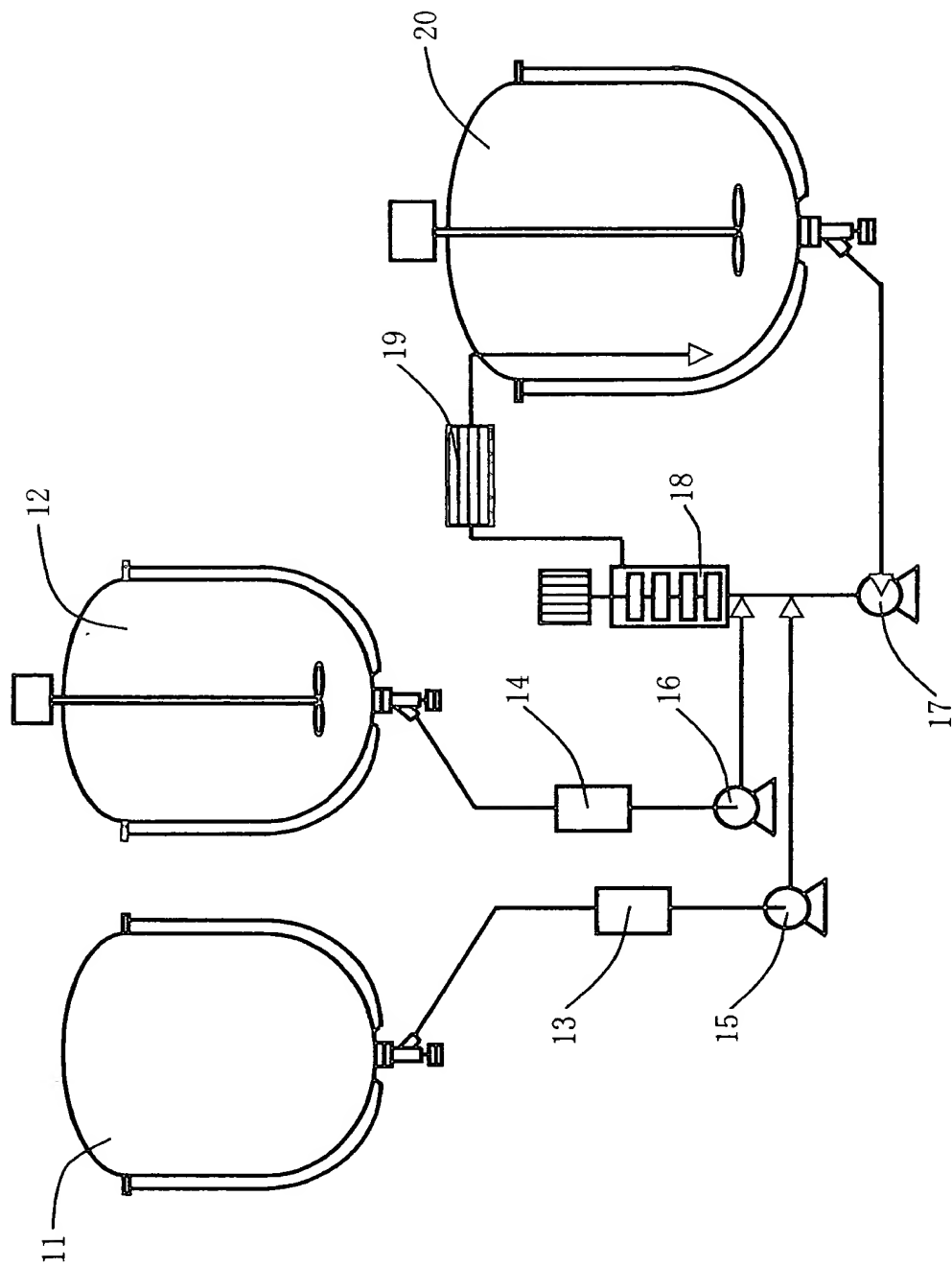
【図 1】



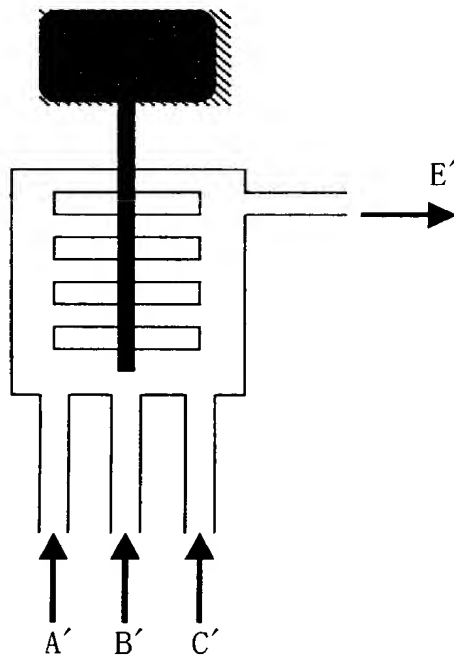
【図 2】



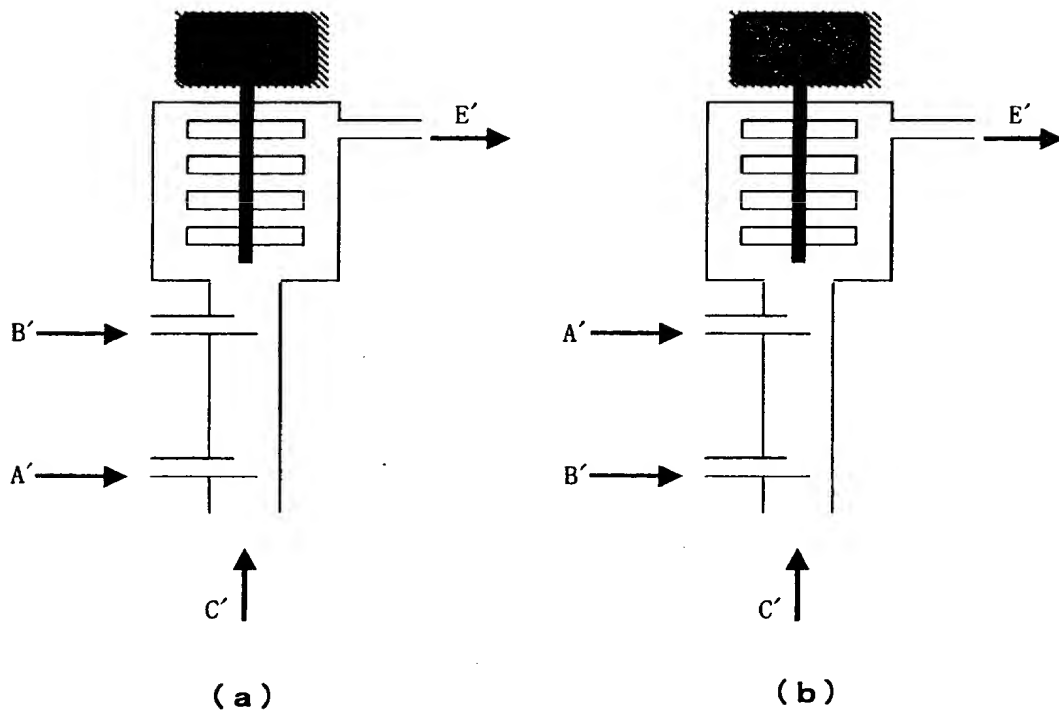
【図 3】



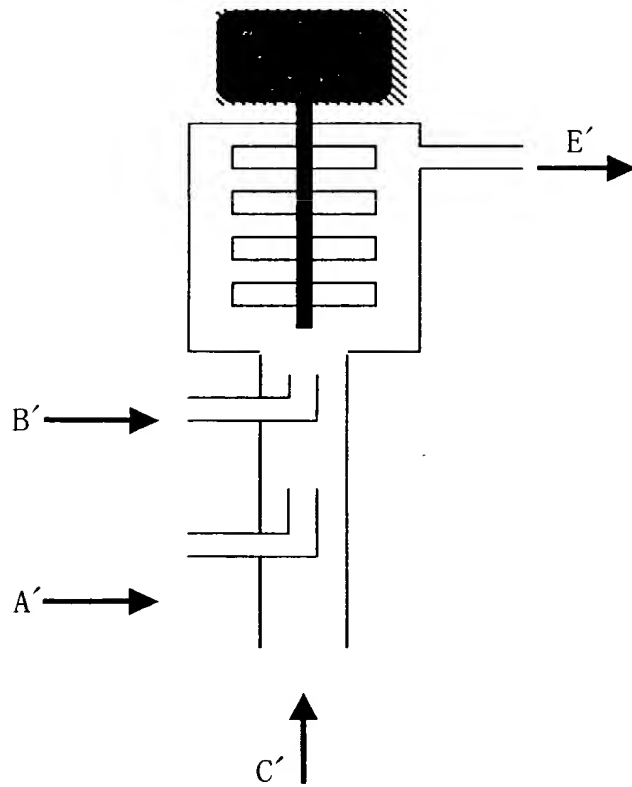
【図 4】



【図 5】

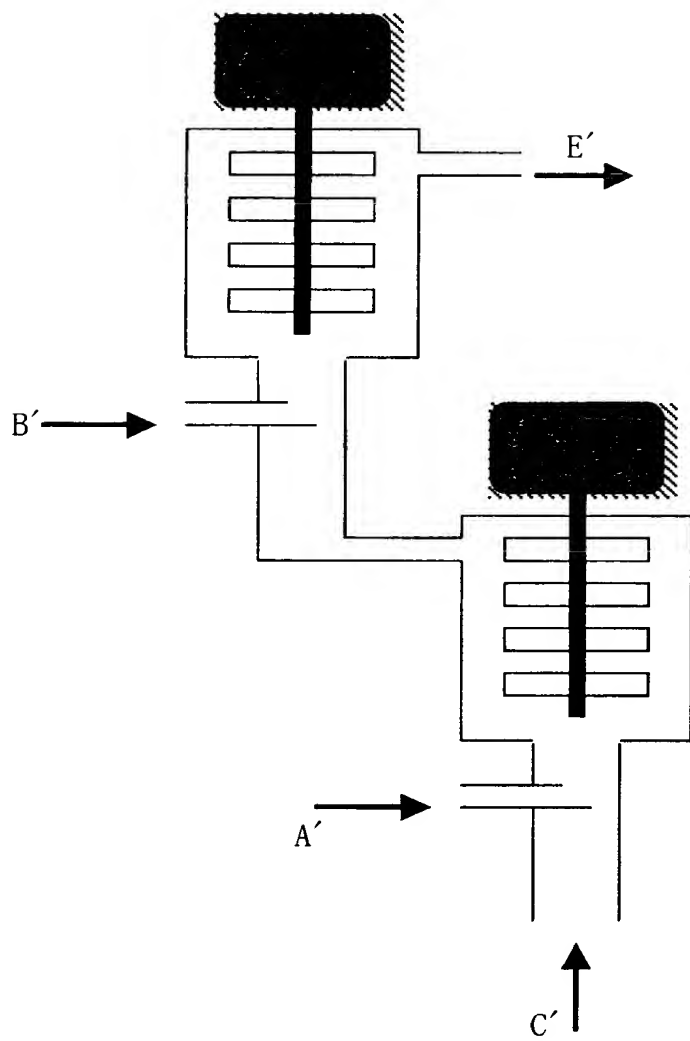


【図 6】

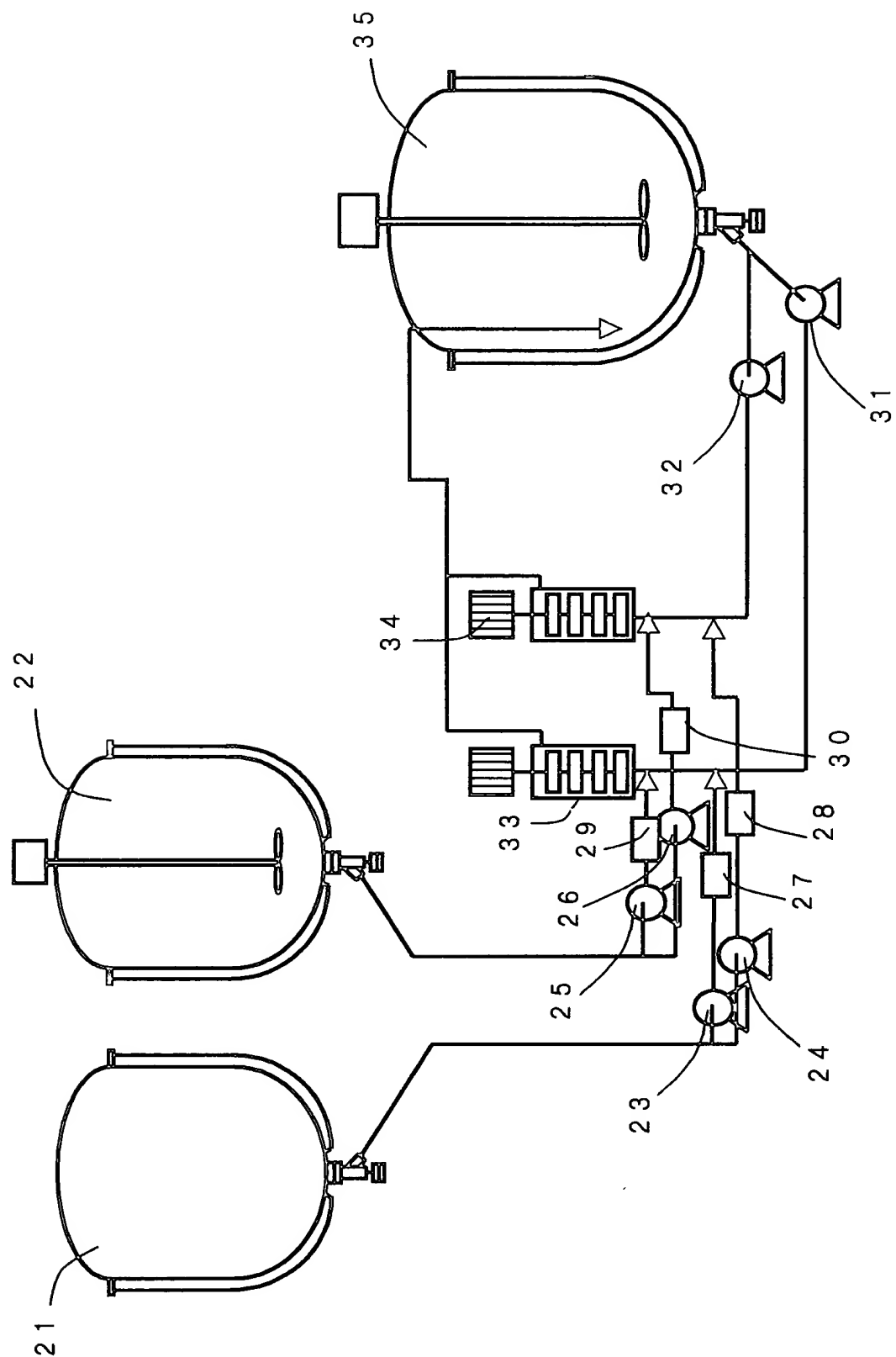




【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機酸銀塩の調製方法であって、熱現像画像記録材料に用いた場合、感度、および熱現像処理後の画像の安定性が高い熱現像画像記録材料が得られる有機酸銀塩の調製方法を提供すること。

【解決手段】 銀イオンを含む水溶液と有機酸アルカリ金属塩を含有する溶液とを密閉混合手段中で反応させる有機酸銀塩の調製方法において、銀イオン溶液を密閉混合手段より前の段階で反応場溶液に供給し、その後、有機酸アルカリ金属塩溶液を反応場溶液または密閉混合手段に供給することを特徴とする、有機酸銀塩の調製方法。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書

【整理番号】 A01264J

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

    【出願番号】 特願2000-213813

【補正をする者】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095843

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【手続補正 1】

    【補正対象書類名】 明細書

    【補正対象項目名】 0 1 8 2

    【補正方法】 変更

    【補正の内容】 1

【手続補正 2】

    【補正対象書類名】 明細書

    【補正対象項目名】 0 2 0 1

    【補正方法】 変更

    【補正の内容】 2

【手続補正 3】

    【補正対象書類名】 明細書

    【補正対象項目名】 符号の説明

    【補正方法】 変更

    【補正の内容】 3

【プルーフの要否】 要

【 0 1 8 2 】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り、適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【 0 2 0 1 】

【 表 2 】

分散物	粒子サイズ		粘度 (mPa.s)	濾過圧上昇 (Kg/cm <sup>2</sup> )	写真性能		カブリ増 加率
	平均 (μm)	変動係数 (%)			Dmin	感度	
F (比較)	0. 6 2	2 8	1 8	0. 2 3	1 0 0	1 0 0	1. 5
G (比較)	0. 5 5	2 4	1 9	0. 2 2	1 0 0	1 0 3	1. 3
H (本発明)	0. 4 1	1 6	1 8	0. 1 8	1 0 1	1 0 5	1. 1
I (比較)	0. 8 9	3 1	2 2	0. 2 7	1 0 0	1 0 1	1. 4
J (本発明)	0. 3 9	1 6	1 9	0. 1 8	1 0 1	1 0 5	1. 1
K (比較)	0. 5 9	2 6	1 9	0. 2 2	1 0 0	1 0 1	1. 3
L (本発明)	0. 3 7	1 6	2 0	0. 1 8	1 0 0	1 0 5	1. 1
M (本発明)	0. 3 2	1 6	2 3	0. 1 0	1 0 0	1 0 5	1. 0

【符号の説明】

- 1 密閉型混合装置
- 2 熱交換器
- 3 密閉型混合装置
- 4 密閉型混合装置
- A 銀イオン溶液供給用配管
- B 有機酸アルカリ金属塩溶液供給用配管
- C 反応場溶液供給用配管
- E 有機酸銀塩液排出用配管
- 1 1、1 2 タンク
- 1 3、1 4 流量計
- 1 5～1 7 ポンプ
- 1 8 混合装置（パイプラインミキサー）
- 1 9 熱交換器
- 2 0 タンク
- 2 1、2 2 タンク
- 2 3～2 6 ポンプ
- 2 7～3 0 流量計
- 3 1、3 2 ポンプ
- 3 3、3 4 混合装置（パイプラインミキサー）
- 3 5 タンク

特 2000-213813

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-213813
受付番号	50001171657
書類名	手続補正書
担当官	大畑 智昭 7392
作成日	平成12年 9月19日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 9月13日

次頁無



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社